I.

Beitrag zur Konstitution trimerer Indole.

II.

Die Reduktion anorganischer Halogenide mittels Zinks.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Heinz Müller

aus Essen

1937

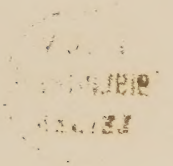
DRUCK: HEINRICH PÖPPINGHAUS, o. H.-G., B.-LANGENDREER

Referent: Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont.

Korreferent: Prof. Dr. Dr. ing. h. c. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!



Herrn Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont spreche ich für das rege Interesse und die wertvollen Anregungen bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank aus.

Beitrag zur Konstitution trimerer Indole

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552322_0030

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 9

Praktischer Teil 20

Polymerisation von 7-Methyl-indol 20

Acetylierung von Tri-(7-methyl-indol)

1.) Acetylderivat vom Schmp. 264° 20

a) Acetylierung mittels Acetanhydrids . . . 20

b) Acetylierung mittels Thioessigsäure . . . 23

c) Acetylierung mittels Keten 24

2.) Acetylderivat vom Schmp. 205° 24

Dinitrosomonoacetyl-tri-(7-methyl-indol) 25

Abspaltung der Nitrosogruppen 26

Einwirkung von Chlorkohlensäureaethylester auf Tri-(7-methyl-indol) 26

Versuch zur Darstellung einer Benzoylverbindung des Tri-(7-methyl-indols) 27

Versuch einer Kondensation von Tri-(7-methyl-indol) mit Maleïnsäureanhydrid 28

Methylierung von Tri-(7-methyl-indol) 28

Versuch zur Darstellung der Nitrosoverbindung des Dimethyl-tri-(7-methyl-indols) 29

Versuch einer Kondensation von Dimethyl-tri-(7-methyl-indol) mit Meleïnsäureanhydrid 29

Versuch eines Abbaues des Dimethyl-tri-(7-methyl-indols) mit Bromcyan 30

Versuch zur Darstellung einer Nitrosoverbindung des Tri-(7-methyl-indols) 30

Theoretischer Teil.

Die Polymerisation von Äthylenderivaten ist in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Es ist auch in einigen Fällen gelungen, die Konstitution der dimeren Stoffe aufzuklären. Bei trimeren Produkten sind aber nur die Formelbilder für die Triisobutylene als gesichert anzusehen. Sie sind durch Arbeiten von Frank C. Whitmore[1]) im Jahre 1934 und teilweise schon 1931 von Robert J. McCubbin[2]) aufgestellt worden.

1.) $CH_2=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$
2, 4, 4, 6, 6-Pentamethyl-hepten-(1)

2.) $CH_3-C(CH_3)=CH-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$
2, 4, 4, 6, 6-Pentamethyl-hepten-(2)

3.) $CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$
2, 2, 4, 6, 6-Pentamethyl-hepten-(3)

4.) $((CH_3)_3C-CH_2)_2C=CH_2$
unsymm. Dineopentyl-äthylen

5.) $CH_3-C(CH_3)=C(-C(CH_3)_3)-C(CH_3)_2-CH_3$
2, 4, 4-Trimethyl-3-tert.-butyl-penten-(2)

Die Bildung von (5) bei der Polymerisation von Isobutylen ist noch strittig. Nach McCubbin ist (5) in dem Polymerengemisch enthalten, was nach Whitmore nicht der Fall sein soll.

Es sei im Anschluß hieran noch erwähnt, daß von Staudinger und Breusch[3]) für das trimere α-Methyl-Styrol folgende Konstitution angenommen wird:

$$\overline{CR_2-CH_2-CR_2-CH_2-CR_2-CH_2}\ \text{(ringförmig geschlossen)}$$

---

1) Ind. a. Engin. Chem. 1934.
2) I. Am. Chem. Society 53, 356 (1931).
3) B 62, 442 (1929).

Nach dieser Formel, die nicht streng bewiesen ist, würde das Tri-[α-methyl-styrol] einer anderen polymeren Reihe angehören als das Dimere, da dieses eine grundsätzlich andersartige Konstitution besitzt. Wie Bergmann, Taubadel und Weiß[4]) auf Grund der Synthese zeigen konnten, kommt dem primär entstehenden ungesättigten Di-[α-methyl-styrol] folgende Konstitutionsformel zu:

$$C_6H_5\text{–}C(CH_3) = CH\text{–}C(CH_3)_2(C_6H_5)$$

Das ungesättigte Dimere besitzt also im Gegensatz zu der von Staudinger für das Trimere angenommenen Formel eine offene Kohlenstoffkette mit noch einer Doppelbindung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dem Tri-(α-methyl-styrol) eine analoge Struktur zukommt, denn ein einwandfreier Beweis für das Nichtvorhandensein einer Doppelbindung (z. B. Ozonaufspaltung) ist nicht erbracht worden. Die folgende Formel gibt eine der bestehenden Möglichkeiten wieder:

$$C_6H_5\text{–}C(CH_3) = C\text{–}C(CH_3)_2\text{–}C_6H_5$$

$$(C_6H_5)C(CH_3)_2$$

Es dürfte somit nur für die Triisobutylene die Konstitution einwandfrei aufgeklärt sein.

Die Beantwortung der Frage nach dem Mechanismus der Polymerisation hat die Kenntnis der Konstitution der entstehenden Polymeren zur Voraussetzung. Die Lösung der strukturchemischen Probleme für die Deutung der Polymerisationsvorgänge besitzt deshalb grundsätzliche Bedeutung. Da ausschließlich in der Polymerisationsreihe des Isobutylens sowohl die Dimeren als auch die Trimeren in ihrer Konstitution bekannt sind, so ist es erklärlich, daß gerade dieses Beispiel als Grundlage für allgemeine theoretische Entwicklungen diente.

Die Polymerisation des Isobutylens erfolgt unter der katalytischen Wirkung von Säuren. Eine umfassende Deutung der Polymerisationsreaktion hat also gleichzeitig die Wirkungsweise des Katalysators zu erklären. Eine dieser Forderung entsprechende Theorie der katalytischen Polymerisation von Olefinen mittels Säuren ist kürzlich von Whitmore[5]) aufgestellt worden. Er sagt, daß diejenigen Olefine am leichtesten polymerisieren, die leicht ein Mol einer Säure HX addieren. In jedem Falle sei der erste Schritt die Addition eines Protons an die doppelte Bindung:

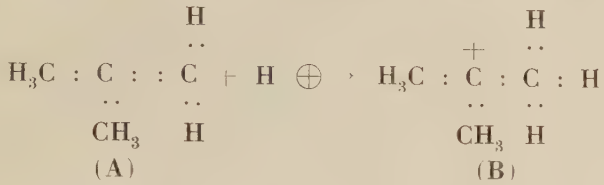
$$:\underset{\cdot\cdot}{C}::\underset{\cdot\cdot}{C}: + H\oplus \rightleftarrows :\underset{\cdot\cdot}{C}:\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{C}}:$$

[4]) B 64, 1493 (1931).

[5]) Ind. a Engin. Chem. (1934).

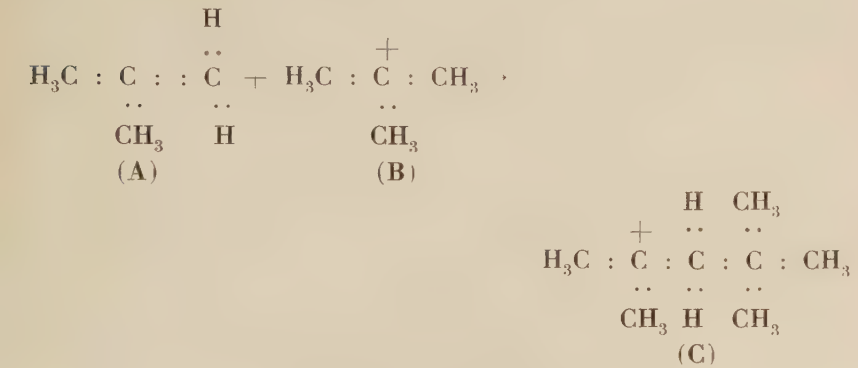
Bei diesem Prozeß resultiert ein C-Atom mit einem Elektronensextett und kann daher die Veränderungen erleiden, die für ein Atom mit einem Mangel von Elektronen charakteristisch sind. Dieses C-Atom bewirkt also auch die Polymerisation. Diese Anschauung gibt für die Bildung der tatsächlich bei der Polymerisation entstehenden isomeren Di- und Triisobutylene eine plausible Erklärung.

Addiert Isobutylen (A) ein Proton, so erhält man eine positiv geladene Tertiär-butyl-Gruppe (B) vom Charakter eines Carbeniumions:



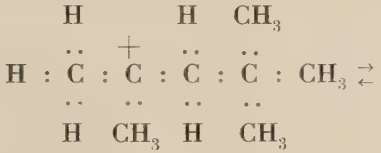
(A) (B)

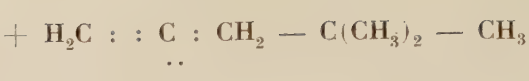
Diese positiv geladene Tertiär-butyl-Gruppe kann sich analog einem Proton an ein Isobutylenmolekül addieren unter Bildung eines Zwischenproduktes (C):



(A) (B) (C)

Das positiv geladene Zwischenprodukt (C) enthält wiederum ein C-Atom mit einem Elektronensextett. Dieses kann nun ein Elektronenpaar von einer der benachbarten Methylgruppen oder von der Methylengruppe zu sich herüberziehen, setzt auf diese Weise ein Proton in Freiheit und liefert eine Doppelbindung.





2, 4, 4-Trimethyl-penten-(1) (D)

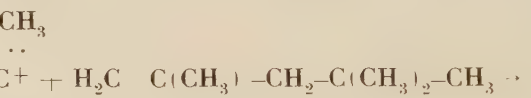
oder

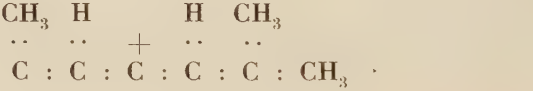
2, 4, 4-Trimethyl-penten-(2) (E)

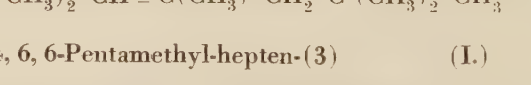
Danach sind zwei isomere ungesättigte Di-isobutylene zu erwarten, die auch tatsächlich isoliert werden konnten.

Das aus dem Carbeniumion (C) abgespaltene Proton kann nun direkt wieder von einem Olefin addiert werden.

Für die Bildung der Triisobutylene lassen sich folgende sechs Möglichkeiten voraussehen:

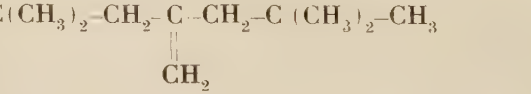




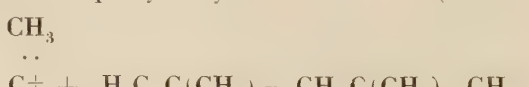


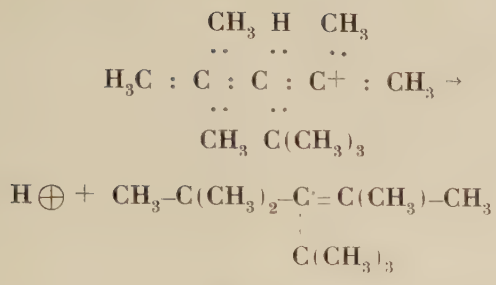
2, 2, 4, 6, 6-Pentamethyl-hepten-(3) (I.)

oder



unsym. Dineopentyl-äthylen (II.)



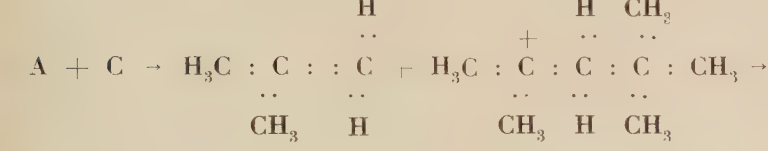


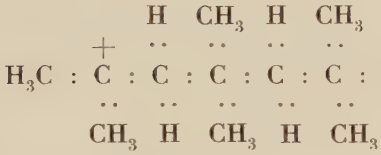
2, 2, 4-Trimethyl-3-tert. butyl-penten-(3) (III.)

oder $H\oplus + CH_3–C(CH_3)_2–CH–C(CH_3)=CH_2$

$C(CH_3)_3$

2, 2, 4-Trimethyl-3-tert. butyl-penten-(4) (IV.)





$H\oplus + CH_2-C(CH_3)–CH_2–C(CH_3)_2\ CH_2–C(CH_3)_2–CH_3$

2, 4, 4, 6, 6-Pentamethyl-hepten-(1) (V.)

oder $H\oplus + CH_3-C(CH_3)=CH–C(CH_3)_2–CH_2–C(CH_3)_2–CH_3$

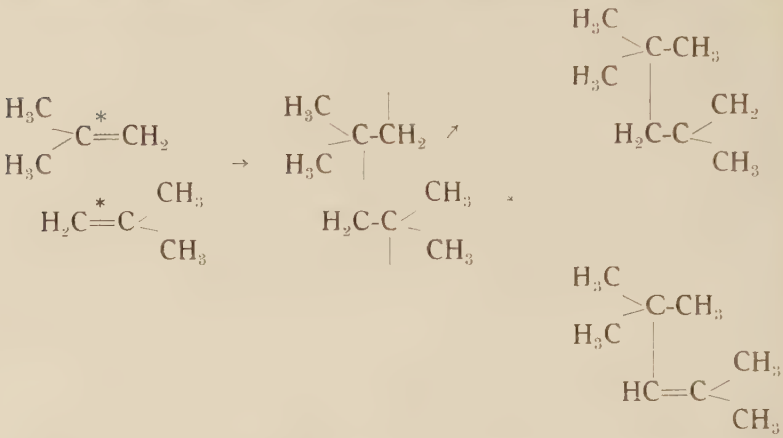
2, 4, 4, 6, 6-Pentamethyl-hepten-(2) (VI.)

Wie ein Vergleich mit der auf Seite 9 wiedergegebenen Zusammenstellung ergibt, kann die Bildung der Trimeren I., II., V. und VI. als gesichert betrachtet werden.

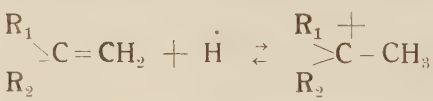
Zusammenfassend können wir sagen, daß die Whitmore'sche Theorie erstens eine Erklärung für die katalytische Wirkung der Säure gibt und zweitens die Bildung der tatsächlich gefaßten isomeren Di- und Triisobutylene voraussehen läßt. Allerdings ist die

Zahl der nach dieser Theorie möglichen Triisobutylene größer als die Zahl der bisher isolierten Isomeren.

Eine andere Anschauung über den Polymerisationsmechanismus ist früher von Michael[6]) entwickelt worden. Danach erfolgt die Polymerisation durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle Isobutylen in status nascendi und darauffolgender Wanderung eines H-Atomes.



Die mit * bezeichneten nach den neueren Anschauungen als aktiviert anzusprechende Moleküle in status naseendi können sich nach Michael über die aus dem freien Isobutylen und der als Katalysator anwesenden Schwefelsäure primär entstehende Tertiärbutyl-Schwefelsäure durch Abspaltung von Schwefelsäure bilden. Ebenso wahrscheinlich ist es aber, daß als Primärprodukt das Carbeniumion anzusehen ist, welches durch Addition eines aus der Schwefelsäure stammenden Protons an das Isobutylen im Sinne von Whitmore

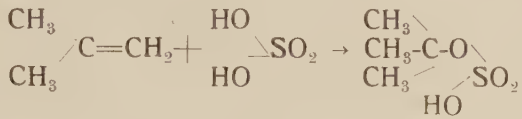


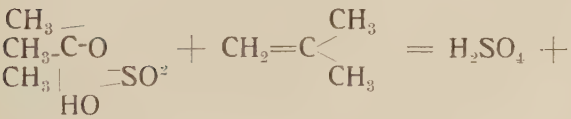
gebildet wird. Bei der sich im Gleichgewicht stets vollziehenden Rückbildung des freien Isobutylens aus dem Carbeniumion durch Abspaltung eines Protons würde eine aktive Form des Isobutylens auftreten, gleichbedeutend mit dem nascierenden Isobutylen Michaels. Diese Anschauung hat den Vorteil, daß die Polymerisation von Äthylenen mittels Säuren einerseits und den ebenfalls katalytisch wirkenden Metallhalogeniden andererseits im Prinzip analog

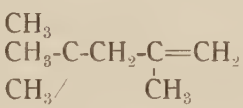
[6]) J. pr. Ch. 60, 439 (1899).

verläuft. In beiden Fällen bilden sich aus einem primären Addukt zwischen dem Katalysator und dem Äthylen aktivierte Äthylenmoleküle (nach Michael: Moleküle in status nascendi), welche sich unter Wasserstoffwanderung vereinigen [7]).

Anhangsweise sei noch erwähnt, daß ein erster Versuch, die Polymerisation des Isobutylens mittels Schwefelsäure zu erklären, von Butlerow unternommen wurde. Butlerow [8]), der zuerst auf die Neigung des Isobutylens zur Polymerisation hinwies, hielt die direkte Vereinigung zweier Isobutylenmoleküle für ausgeschlossen. Er nimmt an, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen zunächst Tert.-butyl-Schwefelsäure gebildet wird, und daß diese mit einem weiteren Molekül Isobutylen unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung von Diisobutylen reagiert:







Da bekanntlich die Derivate des Trimethylcarbinols eine sehr geringe Neigung zu Kondensationsreaktionen besitzen, muß die Annahme Butlerow's als unwahrscheinlich betrachtet werden. (Vgl. auch Michael l. c.).

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Konstitution trimerer Indole liefern, deren Kenntnis die Grundlage für die Deutung des Polymerisationsmechanismus ist. Von O. Schmitz-Dumont [9]) konnte die Struktur dimerer Indole einwandfrei aufge-

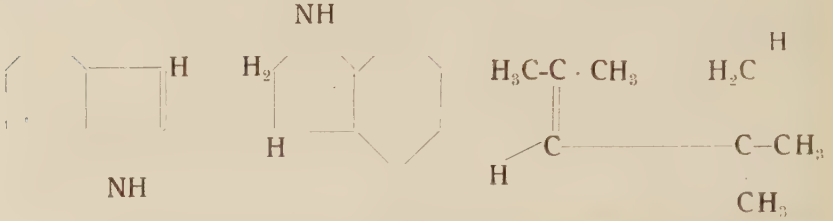
---

[7]) Nach den Whitmore'schen Vorstellungen würde die Polymerisation mittels Säuren einerseits und mittels Metallhalogeniden andererseits prinzipiell verschieden verlaufen, da im ersten Falle keine Wanderung des H-Atoms stattfindet, was im zweiten Falle naturgemäß erfolgen muß.

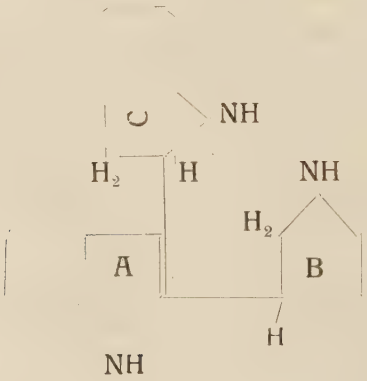
[8]) B. 63, 103 (1930).

[9]) A. 514, 267 (1934).

klärt werden. Danach verhält sich Indol infolge der im Pyrrolring befindlichen Doppelbindung bei der Dimerisation wie ein asymmetrisches Äthylen und das Diindol entspricht vollkommen dem einen der beiden isomeren Diisobutylene, wie aus folgender Gegenüberstellung hervorgeht:



Die Konstitution des Triindols ist noch nicht ganz aufgeklärt, so daß der Bildungsmechanismus für trimere Indole noch nicht feststeht. Gesichert ist durch die Arbeiten von O. Schmitz-Dumont[10]), daß Triindol nicht etwa durch direkte Vereinigung dreier Indolmoleküle, sondern durch Zusammenschluß eines Moleküls Diindol und eines Moleküls Indol entsteht. Bei der Aufstellung einer Triindolformel hat man zu berücksichtigen, daß wohl N-Methylindol, aber nicht β-Methylindol in der Lage ist, sich zu trimerisieren. Man muß daraus schließen, daß im Triindol noch die freien NH-Gruppen der Indolkerne vorhanden sind und daß bei der Bildung von Triindol durch Vereinigung von Diindol mit Indol eine Wanderung eines β-H-Atoms vom Diindol zum Indol erfolgt, wenn man die Möglichkeit einer β-β-Verknüpfung zwischen dem ursprünglichen Diindolmolekül und dem neu hinzutretenden Indolmolekül ausschließt. Diese Gesichtspunkte führen zur Aufstellung der folgenden Triindolformel:



[10]) J. pr. Chem. 132, 39 (1931).

Da es unmöglich ist, auf Grund dieser Struktur ein trimeres β-Methylindol abzuleiten, gibt diese Formel eine plausible Erklärung für die Nichtexistenz des Tri-(β-methylindols).

Der Nachweis, daß im Triindol, der angegebenen Formel entsprechend, drei intakte NH-Gruppen vorhanden sind, wurde durch Schmitz-Dumont und Hamann[11]) erbracht, die im Gegensatz zu Tschelinzew zeigen konnten, daß Triindol drei aktive H-Atome besitzt.

Nach der oben angegebenen Formel enthält Triindol zwei Indolinringe. Auf Grund der beim Diindol gemachten Erfahrungen sollten sich in die beiden Indolinringe leicht zwei Acetylgruppen einführen lassen. Wie aus den Arbeiten von O. Schmitz-Dumont hervorgeht, ist dies jedoch nicht der Fall. Unter milden Bedingungen entsteht nur ein Monoacetylderivat und bei energischer Acetylierung eine Tetraacetylverbindung.

Diese aus der Triindolformel nicht so ohne weiteres abzuleitende Tatsache veranlaßte mich, die Acetylierung eines homologen Triindols zu untersuchen, in der Hoffnung, ein Diacetylderivat zu fassen und hierdurch eine wesentliche Stütze der Formel von Schmitz-Dumont zu liefern.

Als einziges am Stickstoff nicht substituiertes Triindolhomologes ist das Tri-(7-methyl-indol) bekannt. Es wurde erstmalig von Schmitz-Dumont und Geller[12]) gewonnen durch Polymerisation des 7-Methylindols mittels Zinn-(IV)-bromid als Katalysator. Sie beschreiben lediglich ein Monoacetylderivat vom Schmp. 250—251°, das durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Tri-(7-methylindol) erhalten wurde.

Ich habe die Acetylierung des Tri(7-methylindols) nach folgenden Methoden durchgeführt: Zunächst wurde das Trimerisationsprodukt mit unverdünntem Acetanhydrid in Reaktion gebracht. Dann wurde die Acetylierung mittels Acetanhydrid in Chloroform- und Xylollösung durchgeführt. Weitere Acetylierungen wurden mittels Thioessigsäure und Keten vorgenommen. In allen Fällen wurde ein Monoacetylderivat erhalten. Bei der Umsetzung mit Acetanhydrid resultierten oft Produkte, die einen sehr unscharfen und wesentlich zu niedrigen Schmelzpunkt besaßen. Offenbar handelte es sich um Gemische, die durch Umkristallisieren nur schwer in die reinen Komponenten zu spalten waren. Es stellte sich nun heraus, daß bei einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz einer geringen Menge KOH sofort das reine Monoacetylderivat vom Schmp. 264° erhalten wird. Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei der Ace-

[11]) B. 66, 71 (1933).
[12]) B. 66, 766 (1933).

tylierung mittels Acetanhydrids außer der Monoacetylverbindung unter Umständen ein höheres Acetylderivat entsteht, das durch den Zusatz von Kalilauge beim Umkristallisieren zum Monoacetylderivat verseift wird. In der Tat gelang es, in zwei Fällen aus dem primär erhaltenen Acetylierungsprodukt eine Verbindung vom Schmp. 205° zu isolieren, die sich als Diacetylverbindung des Tri-(7-methyl-indols) erwies.

Mit der Feststellung, daß ein am Stickstoff nicht substituiertes trimeres Indol sehr wohl in der Lage ist, bei der Reaktion mit Acetanhydrid eine Diacetylverbindung zu geben, ist eine bisher bestehende beachtliche Lücke ausgefüllt worden, so daß damit die von O. Schmitz-Dumont für Triindol entwickelte Formel eine wesentliche Stütze erfährt. Leider ist es nicht möglich gewesen, die genauen Versuchsbedingungen für die Darstellung der Diacetylverbindung trotz mannigfacher Variationen ausfindig zu machen.

Für das Monoacetyl-Triindol nehmen O. Schmitz-Dumont und J. ter Horst[13]) die Konstitution eines N-Acetylderivates an, da es mit salpetriger Säure nur ein Dinitrosamin liefert. Bei der Reaktion des Monoacetyl-tri-(7-methyl-indols) erhielt ich ebenfalls ein gelbes, bei 171° schmelzendes Dinitrosamin, so daß auch hier eine N-Acetylverbindung vorliegen muß. Der Nachweis, daß es sich wirklich um ein Dinitrosamin handelt, konnte durch die Alkoholyse geführt werden, wobei das unveränderte Monoacetylderivat regeneriert wurde. Die Feststellung, daß bei der Acetylierung der Acetylrest tatsächlich in eine NH-Gruppe eintritt, ist von besonderer Wichtigkeit, da B. Oddo die Ansicht vertritt, daß bei der Acetylierung polymerer Indole zunächst C-Acetylverbindungen entstehen.

Da die Acetylierung des Tri-(7-methyl-indols) unter Umständen ein anderes Ergebnis zeitigt als die Acetylierung des Triindols, mußte es von Interesse sein, die Darstellung von anderen Acylderivaten des Tri-(7-methyl-indols) zu versuchen. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureaethylester auf Tri-(7-methyl-indol) wurde ein Produkt vom Schmp. 124—125° erhalten. Die Analyse stimmte auf Monocarbaethoxy-tri-(7-methyl-indol). Wie Schmitz-Dumont und Hamann[14]) gezeigt haben, führt die analoge Reaktion beim Triindol ebenfalls zu der Monocarbaethoxy-Verbindung.

Während der Umsatz von Triindol mit Benzoesäureanhydrid glatt zu dem gut kristallisierenden Monobenzoylderivat führt, lieferte es beim Tri-(7-methyl-indol) eine harzige Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ebenfalls negativ verlief der Versuch, durch Reaktion von Tri-(7-methyl-indol) mit Maleïnsäureanhydrid zu

---

[13]) B 68, 240 (1935).
[14]) J. pr. Chem. 139, 178 (1934).

einer wohl definierten Acylverbindung zu gelangen, was beim Triindol keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Im Gegensatz zur Acetylierung resultiert bei der Methylierung des Triindols mittels Jodmethyls sofort ein Disubstitutionsprodukt. In gleicher Weise führte auch beim Tri-(7-methyl-indol) die Methylierung zu einem Dimethylderivat. Das aus Methylalkohol umkristallisierte Rohprodukt zeigte den Schmelzpunkt 197—198°. Beim Dimethyl-Triindol befindet sich nur eine Methylgruppe an Stickstoff gebunden. Dies ergibt sich aus dem Abbau mit Bromcyan, wobei nur ein Methyl eliminiert und durch den Cyanrest ersetzt wird. Da anzunehmen war, daß die Dimethylverbindung des Tri-(7-methyl-indols) dem Dimethyl-Triindol analog gebaut ist, sollte beim Umsatz der ersteren Verbindung mit Bromcyan ebenfalls eine Methylgruppe durch Cyan ersetzt werden. Überraschenderweise lieferte die Einwirkung von Bromcyan auf das Dimethyl-tri-(7-methyl-indol) trotz 2¼stündiger Reaktionsdauer unverändertes Dimethylderivat zurück. Diesen negativen Befund möchte ich jedoch nicht dahin auslegen, daß in dem Dimethylderivat überhaupt keine Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist.

Maßgebend für die Aufstellung der Triindolformel war der Nachweis dreier aktiver H-Atome, was als Beweis für das Vorhandensein dreier intakter NH-Gruppen angegeben wurde. Beim Diindol, das zwei aktive H-Atome besitzt, konnten die beiden freien NH-Gruppen auch durch die Reaktion mit salpetriger Säure nachgewiesen werden, da hierbei ein Dinitrosamin erhalten wurde. Die analoge Beweisführung gelingt beim Tri-(7-methyl-indol) ebensowenig wie beim Triindol selbst, da sich das Reaktionsprodukt bei der Isolierung bereits zersetzt.

Überblicken wir die mit Tri-(7-methyl-indol) erhaltenen Experimentalbefunde, so können wir feststellen, daß sie in guter Übereinstimmung mit der auf Seite 16 wiedergegebenen Triindolformel stehen. Die Versuchsergebnisse bilden eine gute Ergänzung zu dem über das Triindol vorliegenden Material. Bemerkenswert ist, daß durch die 7-Methyl-Gruppe die Reaktionsfähigkeit des Triindols teilweise so verändert wird, daß sich manche Umwandlungen, die beim Triindol ohne Schwierigkeiten vollzogen werden könen, beim Tri-(7-methyl-indol) nicht gelingen oder in anderer Richtung verlaufen.

Praktischer Teil.

Polymerisation von 7-Methyl-indol.

20 g 7-Methyl-indol wurden mit 57 ccm abs. Benzol versetzt. Der größte Teil löste sich direkt, der Rest bei schwachem Erwärmen. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung und in CO_2-Atmosphäre die Lösung von 11,15 g Zinntetrabromid in 15 ccm abs. Benzol gegeben, und die Flasche mit Paraffin direkt verschlossen. Es trat sofort Rotfärbung des Reaktionsgemisches ein. Nach 10 Tagen wurde das Reaktionsprodukt mit Kalilauge und wässrigem Ammoniak behandelt, die überstehende Benzollösung von der wässrigen Schicht getrennt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem alles überschüssige Benzol und nicht polymerisiertes 7-Methyl-indol übergegangen war, hinterblieb ein fester brauner Rückstand. Ausbeute: 17 g. Dieses Rohprodukt wurde mehrmals aus Aethylalkohol umkristallisiert. Schmp.: 187 °. Dieses so gereinigte Produkt wurde in Acetonitril gelöst. Es wurden als Rückstand grüne Nadeln erhalten vom Schmp. über 280 °. Die Lösung wurde langsam unter Umrühren in Wasser eingetragen. Das ausgefällte Produkt wurde getrocknet und nun nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 188—190 °.

Acetylierung von Tri-(7-methyl-indol).

1.) Gewinnung des Acetylderivates vom Schmp.: 264 °.

Vers. 1. 0,5 g Tri-(7-methyl-indol) wurden unter Erwärmen in 5 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach 2 Stunden war ein kristalliner Körper ausgeschieden, der abfiltriert und mit wenig Eisessig gewaschen wurde.

Ausbeute: 0,4 g. Schmp.: 244 °.

Zur Umkristallisation wurde in 38 ccm abs. Alkohol gelöst. Nur wenig kristallisierte wieder aus.

Schmp.: 260—263 °.

Das Filtrat wurde eingeengt und das hieraus erhaltene weiße Produkt vom Schmp. 249—251 ° wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Sbst. bei 200 ° in den Schmp.-App. gebracht:

Braunfärbung bei 240°, Sintern bei 248°.
Schmp.: 250—252°.

Löslichkeit beider Produkte: sehr schwer löslich in Chloroform, Aethylalkohol, Methylalkohol, löslich in Acetonitril.

Vers. 2. 0,33 g Tri-(7-methyl-indol) wurden mit 3 ccm Acetanhydrid versetzt und erwärmt. Ohne daß eine vollkommene Lösung zu beobachten gewesen war, fiel das Acetylprodukt direkt nach dem Entfernen des Kolbens von der Flamme aus. Es wurde dann zur vollständigen Fällung ¾ Stunde bei minus 2° gekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit wenig Eisessig ausgewaschen. Ausbeute: 0,31 g.
Schmp.: Die Sbst. wurde bei 248° in den Schmp.-App. gebracht, Sintern: 252°, unter vorhergehender Braunfärbung bei 260° durchgeschmolzen.

Aus Alkohol wurde umkristallisiert:
Die Sbst. bei 255° in den Schmp.-App. gebracht, Sintern: 257°, Beginn der Zersetzung: 258°, durchgeschmolzen: 260°.

Es wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert, und nur die ersten Kristalle wurden herausgenommen. Die Sbst. in den Schmp.-App. gebracht bei 250°.

Schmp.: 251—252°.
Analyse des Acetylproduktes vom Schmp. 251—252°.
4,911 mg Sbst.: 14,385 mg CO_2, 2,970 mg H_2O.
3,046 mg Sbst.: 0,258 ccm N (21°, 753 mm).
$C_{29}H_{29}ON_3$: Ber.: 79,95% C, 6,72% H, 9,654% N.
Gef.: 79,89% C, 6,77% H, 9,74 % N.

Die Analyse stimmt auf Mono-Acetyl-Tri-(7-methyl-indol).

Vers. 3. 0,8 g Tri-(7-methyl-indol) wurden mit 7,5 ccm Acetanhydrid versetzt und eine Viertelstunde bis zur vollkommenen Lösung erhitzt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und das gebildete Acetylprodukt abfiltriert. Ausbeute: 0,53 g. Aus Alkohol wurde umkristallisiert: nur wenig kristallisierte aus. Ausbeute: 0,04 g.

1.) Schmp.: 238—253°.

Das Filtrat wurde eingeengt, und nach 24 Stunden wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert. Ausbeute: 0,15 g.

2.) Schmp.: 228—236°. (Aussehen: bläulich).
Das Filtrat wurde weiter eingeengt und nach 48 Stunden wurde ein grün-blaues Produkt abfiltriert. Ausbeute: 0,17 g.

3.) Schmp.: 201—209°.
2.) und 3.) wurden zusammen nochmals umkristallisiert. Schmp. 253—255°.

Vers. 4. 0,6 Tri-(7-methyl-indol) wurden mit 5 ccm Acetanhydrid versetzt und kurze Zeit (3 Minuten) erwärmt. Eine Lösung war nicht zu beobachten gewesen. Dann wurde 5 Stunden stehen gelassen, abfiltriert und mit wenig Acetanhydrid ausgewaschen. Ausbeute: 0,6 g.
Schmp.: (240°: Dunkelfärbung): 252°.
Aus Alkohol wurde umkristallisiert: Ausbeute: 0,3 g.
Schmp.: 256—260°.
Das Filtrat wurde eingeengt. Es wurde ein grünes Produkt vom Schmp. über 300° erhalten.
Das niedrig schmelzende Produkt wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert:
Schmp.: (Sintern: 258°) Schmp.: 260—262°.

Vers. 5. 1,65 g Tri-(7-methyl-indol) wurden unter schwachem Erwärmen in 18 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach 15 Stunden wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert. Ausbeute: 1,72 g.
Schmp.: 242°.
Zum Umkristallisieren wurde mit Alkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. Der größte Teil (a) löste sich. Der Rest (b) wurde nicht durch weitere Zugabe von Alkohol in Lösung gebracht, sondern getrennt von dem Hauptanteil gelöst. Die ausgeschiedenen Kristalle der beiden Lösungen zeigten folgende Schmelzpunkte:
a): 250—258°, b): 259—263°.

Vers. 6. 1 g Tri-(7-methyl-indol) wurde mit 10 ccm Acetanhydrid versetzt. Es trat ohne Erwärmung bis auf Spuren Lösung ein. Der nicht gelöste Rest wurde abfiltriert. Im Filtrat trat bald Trübung durch Auskristallisation ein. Nach 15 Stunden wurde abfiltriert. Ausbeute: 1 g.
Die Sbst. wurde bei 220° in den Schmp.-App. gebracht, Sintern: 244°. Schmp.: 246—249°.
Zum Umkristallisieren wurde in Dioxan gelöst: Schmp.: 251—255°.
Es wurde nochmals aus Acetonitril umkristallisiert: Die Sbst. wurde bei 240° in den Schmp.-App. gebracht, Sintern: 258°, Schmp.: 261—264°.

Acetylierung unter Verwendung indifferenter Lösungsmittel.
Acetylierung mittels Acetanhydrid in Xylollösung.

1,1 g Tri-(7-methyl-indol) wurden am Steigrohr in 22 ccm Xylol auf dem Oelbad zum Sieden erhitzt. Nachdem vollkommene Lösung eingetreten war, ließ man ein Gemisch von 6,5 ccm Acetanhydrid und 15 ccm Xylol nach und nach zutropfen. Sodann wurde noch 10 Minuten zum Sieden erhalten. In der Siedehitze begann bereits geringe Kristallabscheidung, die einen Schmelzpunkt von 263° zeigten. Die schwach braune Lösung wurde erkalten gelassen. Nach dem Erkalten erfolgte weitere Kristallisation.
Ausbeute: 0,95 g. Schmp.: 262°.

Aus Acetonitril wurde umkristallisiert. Die Sbst. wurde bei 252° in den Schmp.-App. gebracht. Sintern: 260°, Braunfärbung: 261°. Schmp.: 263—264°.
Weitere analoge Versuche führten zu demselben Ergebnis.
Analyse des Acetylproduktes vom Schmp. 262—264°.
4,845 mg Sbst.: 14,150 mg CO_2, 2,890 mg H_2O.
3,014 mg Sbst.: 0,259 ccm N (22°, 748 mm).
$C_{29}H_{29}ON_3$: Ber.: 79,95% C, 6,72 % H, 9,654% N.
Gef.: 79,65% C, 6,675% H, 9,786% N.

Die Analyse stimmt ebenso wie das Acetylprodukt vom Schmp. 251—252° auf ein Mono-acetyl-derivat.
Kristallographische Untersuchung der Acetylprodukte vom Schmp. 252° und 264°:
Pseudohexagonale Tafeln mit symmetrischer Auslöschung.

Acetylierung mittels Acetanhydrid in Chloroformlösung.

1,55 g Tri-(7-methyl-indol) wurden in 10 ccm Chloroform unter ganz schwachem Erwärmen gelöst.
Diese Lösung wurde eisgekühlt, und dann wurde ein eisgekühltes Gemisch von 15 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Chloroform nach und nach unter Umrühren zugegeben. Nach 12stündigem Stehen im Eisschrank bei minus 10° wurde das auskristallisierte Produkt abfiltriert.
Schmp.: 243°.
Aus Alkohol wurde umkristallisiert:
Schmp.: 251—252°.
Weitere analoge Versuche führten zu demselben Ergebnis.

Acetylierung mit Hilfe von Thioessigsäure.

0,2 g Tri-(7-methyl-indol) wurden mit 2 ccm Thioessigsäure überschichtet. Es trat sofort eine Gasentwicklung ein, und intensiver

Schwefelwasserstoffgeruch trat auf. Das Gemisch blieb 48 Stunden verkorkt im Dunkeln stehen. Dann wurde mit Ligroin verrieben und abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Die Sbst. wurde bei 200° in den Schmp.-App. gebracht. bei 210° Braunfärbung, bei 234° war die Sbst. durchgeschmolzen.
Aus Alkohol wurde umkristallisiert:
Schmp.: 252,5 — 254°.

Acetylierung mittels Keten.

0,32 g Tri-(7-methyl-indol) wurden in 10 ccm abs. Benzol unter Erwärmung gelöst. Während des Erkaltens wurden weitere 2 ccm Benzol hinzugegeben, damit keine Auskristallisation erfolgen konnte. In diese erkaltete Lösung wurde durch thermische Zersetzung von Aceton dargestelltes Keten eingeleitet. Nach ½stündigem Einleiten wurde die benzolische Lösung erwärmt. Nachdem noch 1½ Stunden Keten eingeleitet worden war, setzten sich die ersten Kristalle des gebildeten Acetylproduktes ab, worauf bald größere Ausfällung eintrat. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert. Ausbeute: 0,2 g. Schmp.: 256—262°.

Aus Alkohol unter Zusatz von Alkali wurde umkristallisiert: Schmp.: 264°.

Acetylierung von Tri-(7-methyl-indol).

2.) Gewinnung des Acetylderivates vom Schmp. 205°.

1,0 g Tri-(7-methyl-indol) wurden unter Erwärmen in 15 ccm Acetanhydrid gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit etwa 30 ccm Eisessig versetzt. Dann wurde im Laufe einer Stunde 50 ccm Wasser zugegeben. Nach einigem Stehen flockte ein grünlicher Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und aus wenig abs. Alkohol umkristallisiert. Im wesentlichen wurde ein weißes Produkt erhalten neben einigen verhältnismäßig großen dunkelgrünen Kristallen. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle liegt über 300°.

Schmp.: des weißen Produktes: 197—198°.
Ausbeute: 0,78 g.
Nach nochmaliger Umkristallisation zeigte das Acetylierungsprodukt den Schmelzpunkt: 204 — 205,5°.

Die Kristalle zeigen schiefe Auslöschung und sind monoklin.
Löslich in Alkohol, leicht löslich in Acetonitril, Chloroform.
Mischschmp.: mit dem Acetylierungsprodukt vom Schmp.: 264°: 202—203°.
Analyse des Acetylproduktes vom Schmp.: 204—205,5°.

5,353 mg Sbst.: 15,260 mg CO_2, 3,130 mg H_2O.
2,822 mg Sbst.: 0,221 ccm N (22°, 748 mm).
$C_{31}H_{31}O_2N_3$: Ber.: 77,94% C, 6,547% H, 8,805% N.
Gef.: 77,75% C, 6,543% H, 8,918% N.

Die Analyse stimmt somit auf ein Diacetyl-derivat.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsprodukt in anderer Weise aufgearbeitet. Es resultierte ebenfalls das Acetylderivat vom Schmp. 205°.

0,5 g Tri-(7-methyl-indol) wurden in 4 ccm Acetanhydrid gelöst. Der größte Teil löste sich bereits in der Kälte, der Rest unter Erwärmen auf der Heizplatte. Die Lösung hatte grüne Farbe. Nach einigem Stehen setzte sich am Bodenrand des Kolbens eine Kristallschicht ab, die durch Zugabe von 3 ccm Acetanhydrid unter Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Die Farbtönung war nun hellbraun geworden. Diese Lösung wurde nun nach ½stündigem Stehen in konzentrierte Kaliumcarbonatlösung eingetragen. Ein öliges Produkt, das bald kompakter wurde, setzte sich ab und konnte mit dem Glasstab aus der Lösung herausgenommen werden. Das braune Produkt, das auf einer Tonplatte aufgetragen worden war, hatte über Nacht grüne Farbe angenommen. Dieses wurde pulverisiert. Ausbeute: 0,68 g.

Aus Alkohol wurde umkristallisiert.
Schmp.: 202—203°. Ausbeute: 0,22 g.

Dieses Acetylderivat wurde mit 3 ccm Acetanhydrid versetzt und 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung schieden sich Kristalle vom gleichen Schmelzpunkt: 202—203° aus.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetyl-tri-(7-methyl-indol) vom Schmelzpunkt 252°.

Gewinnung des Dinitroso-monoacetyl-tri-(7-methyl-indol).

Die eisgekühlte Lösung von 0,1402 g Natriumnitrit (3,5 Mol) in 2 ccm Wasser wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 0,2500 g Monoacetyl-tri-(7-methyl-indol) (1 Mol) in 15 ccm Eisessig tropfenweise zugegeben. Das Gemisch färbte sich dunkelrot. Nachdem dieses noch 5 Minuten stark gekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch unter Umrühren in 150 ccm Wasser eingetragen. Das ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, auf einer Tonplatte abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,22 g.

Der dunkelgelbe Nitrosokörper wurde unter mäßigem Erwärmen mit wenig Acetonitril behandelt, bis der Bodenkörper hellgelb erschien.

Dann wurde abfiltriert und der Rückstand im Vakuum wieder getrocknet.
Schmp.: 159—160° (unter Zersetzung).
Zum Umkristallisieren wurde in Pyridin gelöst, dann wurde Aceton zugegeben und mit Wasser nach und nach versetzt; es erfolgte kristalline Fällung.
Die Sbst. wurde bei 155° in den Schmp.-App. gebracht. bei 159° färbte sich die Sbst. dunkel, Sintern: 165°, Zersetzung: 168°, unter Gasentwicklung durchgeschmolzen bei: 171°.
Spielend löslich in Pyridin, schwer löslich in Acetonitril und Aceton.
Analyse der Nitroso-acetyl-Verbindung vom Schmp. 171°.

4,394 mg Sbst.: 11,360 mg CO_2, 2,160 mg H_2O.
3,254 mg Sbst.: 0,384 ccm N, (22,5°, 757 mm).

$C_{29}H_{27}O_3N_5$: Ber.: 70,55% C, 5,518% H, 14,20% N.
Gef.: 70,51% C, 5,501% H, 13,58% N.

Die Nitrosierung des Acetylproduktes vom Schmp. 264° lieferte, unter den gleichen Bedingungen dargestellt, die Nitrosoverbindung vom Schmp. 171°.

Abspaltung der Nitrosogruppen im Di-nitroso-mono-acetyl-tri-(7-methyl-indol).

0,3 g Di-nitroso-mono-acetyl-tri-(7-methyl-indol) wurden mit 5 ccm abs. Alkohol versetzt und 2½ Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde färbte sich die inzwischen eingetretene Lösung dunkelbraun, und bald darauf setzten sich die ersten Kristalle ab. Beim Erkalten der Lösung erfolgte weitere Kristallisation. Man ließ die Flüssigkeit ganz eindunsten und pulverisierte das erhaltene Reaktionsprodukt.
Die Sbst. wurde bei 150° in den Schmp.-App. gebracht, Sintern: 252°, Schmp.: 253—254°.
Nach der Umkristallisation aus Aethylalkohol unter Zusatz von Alkali zeigte die Sbst. den Schmp.: 263—264°.
Der Versuch lieferte also Mono-acetyl-tri-(7-methyl-indol). Es waren demnach beide Nitrosogruppen abgespalten worden.

Einwirkung von Chlorkohlensäureaethylester auf Tri-(7-methyl-indol).

1,56 g Tri-(7-methyl-indol) und 75 ccm abs. Benzol wurden in der Kälte geschüttelt. Eine vollkommene Lösung wurde nicht erhalten. Hierzu wurden 3,3 g feinst gepulvertes Natriumcarbonat und dann

0,43 g Chlorkohlensäureaethylester (1 Mol) gegeben. Dieses Gemisch wurde 24 Stunden geschüttelt und nach weiteren 12 Stunden filtriert. Der Rückstand bestand nur aus anorganischem Material. Die benzolische Lösung wurde eingeengt und dann mit Wasser nach und nach versetzt. Ein öliges Produkt schied aus. Die wässerige, benzolische Lösung und das Oel wurden zusammen der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem das Benzol abdestilliert war, wurde ein festes, weißes Produkt erhalten. Ausbeute: 1,8 g. Schmp.: 110°.

Aus Ligroin (120—140°) wurde portionsweise umkristallisiert. Die Sbst. wurde bei 96° in den Schmp.-App. gebracht, Sintern: 120°, Schmp.: 124—125°.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Acetonitril, Xylol, Dioxan, schwer löslich in hochsiedendem Ligroin.

Analyse:

5,041 mg Sbst.: 14,200 mg CO_2, 3,180 mg H_2O.
2,987 mg Sbst.: 0,234 ccm N (23°, 748 mm).
$C_{30}H_{31}O_2N_3$: Ber.: 77,37% C, 6,7164% H, 9,032% N.
Gef.: 76,946% C, 7,0703% H, 8,891% N.

Die Analyse stimmt somit auf Mono-carbaethoxy-tri-(7-methyl-indol).

Versuch zur Darstellung einer Benzoylverbindung des Tri-(7-methyl-indols).

0,5 g Tri-(7-methyl-indol) (1 Mol) und 0,862 g Benzoesäure-Anhydrid (3 Mol) wurden in 30 ccm Xylol unter Kochen auf dem Wasserbad gelöst. Die Lösung, die grün gefärbt war und im Verlauf einer halben Stunde braun geworden war, wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Das im Reaktionskolben entstandene schwer fließende, ölige Produkt wurde, nachdem das Wasser abgeschüttet worden war, in einem Erlemeyer mit alkoholischer Kalilauge geschüttelt und dann in etwa 1 Liter Wasser eingetragen. Nach Stehen über Nacht wurde abgenutscht. Es wurde eine braune halbfeste Masse erhalten, die auf der Tonplatte einigermaßen getrocknet wurde. Nach dem Aufkochen mit wenig Alkohol wurde ein harziges Produkt gewonnen, das aus keinem Lösungsmittel in kristallinem Zustand erhalten werden konnte.

Versuch einer Kondensation von Tri-(7-methyl-indol) mit Maleïnsäureanhydrid.

0,2076 g Tri-(7-methyl-indol) (1 Mol) wurden in 3 ccm Essigester unter Erwärmen gelöst. Hierzu wurde die Lösung von 0,0680 g Maleïnsäureanhydrid (1 Mol) in 1 ccm Essigester gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich augenblicklich gelb-braun. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und stehen gelassen. Nach 36 Stunden war die Flüssigkeit eingedunstet, und es hinterblieb eine braune gallertartige Masse, die sich auf der Tonplatte zu einem gelben Pulver verreiben ließ. Nach 3 Stunden hatte das Pulver hellgrüne Farbe angenommen. Ausbeute: 0,2358 g.

Löslichkeit: sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Essigester, Eisessig, Dioxan, Aceton, leicht löslich in Acetonitril, Methylalkohol, Chloroform,

Aus keinem der Lösungsmittel ließ sich das Reaktionsprodukt in kristalliner Form erhalten.

0,2394 g Tri-(7-methyl-indol) wurden in 12 ccm abs. Aether unter starkem Erwärmen gelöst und hierzu die Lösung von 0,1184 g Maleïnsäureanhydrid (Molverhältnis 1:2) in 1 ccm abs. Aether gegeben. Beim Vermischen der beiden farblosen Lösungen trat direkt Gelbfärbung ein. Nach kurzer Zeit setzte sich am Bodenrand des Kolbens ein gelblich gefärbter Stoff ab. Nach vollständigem Verdunsten der Lösung wurde eine spröde, pulverisierbare, rotbraune Masse erhalten, die sich ebenfalls nicht in kristallisierter Form erhalten ließ.

Methylierung von Tri-(7-methyl-indol).

Gewinnung des Dimethyl-tri-(7-methyl-indols).

Zu einer Lösung von 0,5 g Tri-(7-methyl-indol) in 15 ccm abs. Aceton wurden 1,5 g wasserfreies, feinst gepulvertes Kaliumcarbonat und dann 0,6 g Jodmethyl gegeben. Dieses Gemisch wurde 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde warm filtriert, und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingeengt: Teerartiges Produkt (A). Der weiß aussehende Filterrückstand wurde mit Wasser behandelt, um die anorganischen Bestandteile in Lösung zu bringen, und dann filtriert: Rückstand (B): ein gelbbrauner Stoff vom Schmelzpunkt: 120°. Ausbeute: 0,07 g.

Der Versuch einer Umkristallisation aus Methylalkohol scheiterte.

(A): Das teerartige getrocknete Produkt (Ausbeute: 0,4 g) wurde pulverisiert und mit den verschiedensten Lösungsmitteln zwecks Um-

kristallisation behandelt. Der aus Methylalkohol erhaltene nicht kristalline Stoff zeigte den Schmp. 178°.

0,5 g Tri-(7-methyl-indol) und 1,5 g vollkommen trockenes Kaliumcarbonat wurden gepulvert und gemischt und dann in ein von Luft freies, mit Kohlendioxyd gefülltes Rohr eingetragen. Dieses Gemisch wurde mit 0,6 g Jodmethyl versetzt. Nachdem das Rohr unter Eiskühlung zugeschmolzen worden war, wurde 3 Stunden auf 68° erhitzt. Unter Eiskühlung wurde das Rohr wieder geöffnet, das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit Wasser herausgespült. Zum besseren Herauslösen der anorganischen Bestandteile wurde die wässerige Aufschlemmung schwach erwärmt und dann filtriert.

Ausbeute: 0,7 g. Schmp.: 141°.

Das Rohprodukt wurde zur Umkristallisation in Methylalkohol gelöst. Schmp.: 197—198°.

Löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Xylol, Eisessig, Aether.

Analyse des Methylproduktes vom Schmp.: 197—198°.

4,590 mg Sbst.: 13,845 mg CO_2, 3,020 mg H_2O.

3,2316 mg Sbst.: 0,281 ccm N (25°, 767 mm).

$C_{20}H_{31}N_3$: Ber.: 82,606% C, 7,418% H, 9,975% N.
Gef.: 82,27 % C, 7,363% H, 10,056% N.

Versuch zur Darstellung der Nitrosoverbindung des Dimethyl-tri-(7-methyl-indols).

0,85 g Dimethyl-tri-(7-methyl-indol) wurden in 30 ccm Eisessig in der Kälte gelöst. Die schwachrote Lösung wurde eisgekühlt und hierzu die eisgekühlte Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Es trat dunkelrote Färbung ein. Nachdem unter Umschwenken noch 5 Minuten gekühlt worden war, wurde das Reaktionsgemisch in 150 ccm Wasser eingetragen. Es erfolgte nur eine Trübung der Lösung. Nach Zusatz von Natriumbicarbonat fiel ein dunkelbrauner Körper aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Eine Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln führte zu keinem kristallinen Produkt. Der aus Methylalkohol gewonnene Stoff schmolz bei 180° unter Zersetzung durch.

Versuch einer Kondensation von Dimethyl-tri-(7-methyl-indol) mit Maleïnsäureanhydrid.

0,1104 g Dimethyl-tri-(7-methyl-indol) wurden in 3 ccm Essigester unter Erwärmung gelöst. Hierzu wurde die Lösung von 0,0276 g Ma-

leïnsäureanhydrid (Molverhältnis 1:1) in 1 ccm Essigester gelöst. Das erhaltene hellbraune Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich Kristalle abgeschieden. Man ließ die überstehende Flüssigkeit ganz eindunsten. Das gesamte Produkt wurde auf der Tonplatte verrieben, das ein hellrotes Pulver lieferte.

Ausbeute: 0,1098 g.

Schwer löslich in Methylalkohol, Benzol, löslich in Eisessig, Aceton, Dioxan, Chloroform, Essigester, sehr leicht löslich in Acetonitril.

Das gewonnene Produkt erwies sich als Salz der Maleïnsäure.

Versuch eines Abbaues des Dimethyl-tri-(7-methyl-indols) mit Bromcyan.

0,4 g Dimethyl-tri-(7-methyl-indol) und 0,3 g Bromcyan wurden in ein kleines Rohr gefüllt und letzteres unter Eiskühlung zugeschmolzen. Dann wurde während 2¼ Stunden ganz langsam bis auf 57° erwärmt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol herausgespült und abfiltriert. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 198°, der durch Umkristallisation aus Methylalkohol nicht erhöht wurde.

Es hatte also keine Veränderung des Dimethylproduktes stattgefunden.

Versuch zur Darstellung einer Nitrosoverbindung des Tri-(7-methyl-indols).

0,5 g Tri-(7-methyl-indol) (1 Mol) wurden unter Erwärmen in 5 ccm Eisessig und 0,37 g Natriumnitrit (4 Mol) unter Erwärmen in 1 ccm Wasser gelöst. Beide Komponenten wurden eisgekühlt unter Umrühren zusammengegeben. Nachdem dieses Gemisch 5 Minuten unter Umschwenken in Eiskühlung geblieben war, wurde das dunkelrot gefärbte Reaktionsprodukt unter Umrühren in Wasser eingetragen. Das so gewonnene harzige Produkt konnte nicht weiter verarbeitet werden.

Die Reduktion anorganischer Halogenide mittels Zinks

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	35
Praktischer Teil	45
I.) Reduktion in Gegenwart von Aether	46
1.) Zinntetrachlorid und Zink	46
2.) Zinntetrabromid und Zink	47
3.) Zinntetrajodid und Zink	47
4.) Titantetrachlorid und Zink	48
5.) Arsentrichlorid und Zink	48
6.) Arsentribromid und Zink	49
7.) Arsentrijodid und Zink	49
8.) Antimontribromid und Zink	50
9.) Antimonpentachlorid und Zink	51
10.) Wismuttrichlorid und Zink	52
11.) Wismuttribromid und Zink	52
12.) Aluminiumbromid und Zink	53
13.) Selentetrachlorid und Zink	54
14.) Selentetrabromid und Zink	54
II.) Reduktion ohne Gegenwart von Aether	54
1.) Zinntetrachlorid und Zink	54
2.) Arsentrichlorid und Zink	55

Theoretischer Teil.

Wie H. Rheinboldt und K. Schwenzer[1]) gezeigt haben, gelingt es, anorganische Halide in aetherischer Lösung mittels Magnesiums sehr leicht bei niederer Temperatur zu reduzieren, während die Reduktion ohne Zusatz von Aether erhöhter Temperatur bedarf. Es lag nun nahe, zum Vergleich die Reduktionswirkung des Zinks gegenüber Haliden zu untersuchen. So wurden auf Anregung von H. Rheinboldt die unten geschilderten Versuche ausgeführt.

Die Wirkungsweise des Zinks in wässerigem Medium ist hinreichend bekannt. Über die Einwirkung des Zinks auf wasserfreie Halide liegen nur spärliche Angaben vor. Danach ist Zink befähigt, Metall- und Metalloid-Halogenide ohne Gegenwart von Aether oder eines anderen Lösungsmittels zu reduzieren. Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereits mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufende Reaktion konnte bisher nur beim Phosphoroxychlorid beobachtet werden. Nach Casselmann[2]) reagiert es mit Zink unter Bildung von Zinkchlorid, Zinkmetaphosphat und Phosphor. Im übrigen wurden alle Umsetzungen bei höherer Temperatur durchgeführt. Als einziges flüchtiges Metallhalogenid ist das Rheniumhexafluorid[3]) mit Zink zur Reaktion gebracht worden. Über die entstehenden Reaktionsprodukte wird nichts Näheres mitgeteilt. Von schwerflüchtigen, salzartigen Haliden wurden die Chloride des zweiwertigen Mangans[4]), des einwertigen Kupfers[5]), des Silbers[6]) und des Cadmiums[4]) u. [5]) untersucht. Im Schmelzfluß reagieren diese Halide zum Teil äußerst heftig mit Zink. Nach Terreil[7]) erfolgt die Umsetzung mit Mangan-(II)-chlorid unter Explosion. Als einziges Metallbromid ist Cadmiumbromid[8]) mittels Zinks reduziert worden. Das geschmolzene Bromid reagiert wie das Chlorid unter Bildung von metallischem Cadmium und Zinkchlorid. Die Metalle aller mit Zink umgesetzten Halide sind edler als Zink.

---

[1]) H. Rheinboldt und K. Schwenzer, J. pr. Chem. 140, 273.
[2]) Casselmann, Ann. 98, 213.
[3]) Ruff, Zt. anorg. Chem. 209, 113.
[4]) Terreil, Pl. Soc. chim. 21 (1874) 289.
[5]) Nicholas, C. 32 II, 1117.
[6]) Gates, J. phys. Chem. 15 (1911) 142.
[7]) Rich. Lorenz u. G. Schulz, Zt. anorg. Chem. 170, 324.
[8]) Jellinek, C. 35 I. 1654.

so daß die beobachteten Reduktionsreaktionen vom elektrochemischen Standpunkte aus plausibel erscheinen.

Die bereits mit Zink zur Reaktion gebrachten Metalloidhalogenide verteilen sich auf alle Gruppen des periodischen Systems; es kamen ausschließlich Chloride zur Verwendung. Das Zink wurde in einigen Fällen in fester Form, in anderen als Dampf zur Einwirkung gebracht. Mit festem Zink wurden Selenmonochlorid und Thionylchlorid reduziert. Nach Viktor Lenher und C. H. Kao[9]) tritt beim Erhitzen von Selenmonochlorid (Se_2Cl_2) mit kompaktem Zink nur eine schwache Reaktion ein. Wird aber hierbei Zinkstaub verwendet, so erfolgt unter Feuererscheinung Umsatz zu $ZnCl_2$, ZnSe, $SeOCl_2$ und elementarem Se. Beim Überschuß von Se_2Cl_2 wird kein ZnSe gebildet. Thionylchlorid reagiert nach Schenk[10]) bei 300° mit Zink unter Bildung von Schwefelmonoxyd (SO).

Mit Zinkdampf wurden Bortrichlorid, Siliziumtetrachlorid und Phosphortrichlorid umgesetzt. Alfred Stock, Brandt und Fischer[11]) verwandten zur Reduktion einen Zinklichtbogen; ohne Zweifel bewirken die hiermit erzeugten Zinkdämpfe die Reduktion. Früher war schon von Beketow[12]) die Einwirkung von Zinkdampf auf Siliziumtetrachlorid-Dampf, und zwar in einer Wasserstoffatmosphäre untersucht worden. Die Reduktion verlief vollkommen bis zu elementarem Silizium.

In alkoholischer Lösung erreichten Müller und Thois[13]) eine Reduktion des Nickel- und Kobaltchlorids ($NiCl_2$ u. $CoCl_2$) im Verlaufe von 20—30 Tagen. In aetherischer Lösung ließ Fromm[14]) Sulfurylchlorid mit Zink reagieren. Es bildete sich hierbei $ZnCl_2$ und je nach den relativen Mengen der Ausgangsstoffe SO_2 und $ZnSO_2$ (Sulfoxylsaures Zink). Im Gegensatz hierzu bleibt Zink auf reines Sulfurylchlorid ohne Einwirkung selbst bei einer Temperatur von 160°[15]). Daraus geht hervor, daß die Reaktion eines Halids mit Zink durch Zugabe von Aether erleichtert werden kann.

In Gegenwart von Aether ist also bisher nur die Reaktion von Sulfurylchlorid mit Zink bekannt geworden. Die übrigen in der Literatur beschriebenen Reduktionen von Haliden mittels Zinks sind

[9]) V. Lenher u. C. H. Kao, C. 26 II., 998.
[10]) Schenk, Zt. anorg. Chem. 215, 113.
[11]) Stock, Brandt u. Fischer, Ber. 58, 643.
[12]) Beketow, Ann. 110 (1859) 374.
[13]) Müller u. Thois, C. 27 I. 844.
[14]) Fromm, Ber. 39 (1906) 3317; 41 (1908) 3397.
[15]) North, Bl. Soc. chim. 9 (1911) 648.
Anmerk.: Über die Einwirkung von Zink auf organische Säurechloride bei Gegenwart von Aether vergleiche Kaufmann u. Fuchs: C. 24 II. 637.

nach Zahl und Art der Durchführung nicht geeignet, um sich ein Bild von der Reaktionsfähigkeit des Zinks o h n e Gegenwart von A e t h e r oder eines anderen Lösungsmittels zu machen. Aus diesem Grunde wurde zunächst die Einwirkung von Zink auf Arsentrichlorid und Zinntetrachlorid ohne Zugabe eines Lösungsmittels untersucht. Diese beiden Halide reagieren mit Magnesium erst bei höheren Temperaturen. Man hätte vermuten können, daß sich das edlere Zink eher schwieriger als besser umsetzen würde. Überraschenderweise war das Gegenteil der Fall. Arsentrichlorid reagiert bereits bei Raumtemperatur unter Erwärmung und Zinntetrachlorid in der Siedehitze unter Abscheidung von Arsen bzw. Zinn. Allerdings verlaufen diese Umsetzungen nicht so vollständig wie in aetherischer Lösung.

Um die Reaktionsfähigkeit des Zinks in Gegenwart von A e t h e r zu untersuchen, wurden systematische Versuche mit Haliden von Elementen der dritten bis einschließlich der sechsten Gruppe des periodischen Systems unternommen, und zwar wurden sowohl Chloride und Bromide als auch Jodide verwandt. In den meisten Fällen wurde ein Überschuß an Zink zur Reaktion gebracht, in einigen Fällen aber auch ein Überschuß an Halogenid. Aus Tabelle I [16]) sind die Versuchsergebnisse und die Versuchsbedingungen zu ersehen. Im Einzelnen ergeben sich folgende Befunde:

Aluminiumbromid (Vers. 1) konnte mit Zink trotz mehrstündigen Erhitzens und intensiven Rührens nicht zur Reaktion gebracht werden. Der Versuch wurde mit einem Überschuß an Zink ausgeführt. In dem nach der Extraktion mit Aether erhaltenen Metallpulver ließ sich kein Aluminium nachweisen.

Von der vierten Gruppe des P. S. E. wurde untersucht die Zinnhalogenide (Vers. 2—7) und Titantetrachlorid (Vers. 8). Die Zinnhalogenide wurden sämtlich bis zum metallischen Zinn reduziert, und zwar das Bromid und Jodid vollständiger als das Chlorid, obwohl bei letzterem die Reaktionsdauer eine bedeutend längere war. Bei der Umsetzung des Titantetrachlorids mit Zink konnte keine Bildung von metallischem Titan nachgewiesen werden. Es entstand bald eine Schmiere, die im auffallenden Licht grün bis violett erschien. Auf Grund dieser Farbbildung ist eine Reduktion bis zum dreiwertigen Titan anzunehmen. Eine quantitative Bestimmung des Umsatzes war nicht möglich, da der Inhalt des Reaktionskolbens nicht vollständig entfernt werden konnte.

Aus der fünften Gruppe des P. S. E. wurden untersucht die Trichloride des Arsens (Vers. 9—10) und Wismuts (Vers. 18), die Tribromide des Arsens (Vers. 11), Antimons (Vers. 13—15) und

[16]) S. S. 42.

Wismuts (Vers. 19—23), das Trijodid des Arsens (Vers. 12) und das Pentachlorid des Antimons (Vers. 16—17). Mit Ausnahme des Antimonpentachlorids wurden alle Halide bis zu den freien Elementen reduziert. Die Umsetzungen verliefen nur beim Arsen-(III.)-chlorid und -bromid sowie beim Wismutbromid quantitativ. Wismutchlorid setzte sich wiederum weniger gut um als das Bromid, obwohl man ersteres länger reagieren ließ. Die Reaktion mit Arsentrijodid vollzog sich trotz langer Reaktionsdauer sehr unvollständig, möglicherweise unter Bildung niederer Jodide wie AsJ und AsJ_2. Daß tatsächlich Zink in Reaktion getreten war, ergab sich aus der Bestimmung der verbliebenen Zinkmenge. Auch Antimontribromid wurde nur in geringem Maße, und zwar zu metallischem Antimon reduziert. Es scheint so, als ob die Reduktionswirkung des Zinks gegenüber dreiweritgem Antimon in Gegenwart von Aether äußerst gering ist, denn bei den Versuchen mit überschüssigem Antimonpentachlorid wird zwar das verwendete Zink quantitativ umgesetzt, doch wird kein elementares Antimon erhalten. Die Reduktion macht beim Antimontrichlorid Halt, das dann durch längeres Extrahieren mittels Aethers vollkommen gelöst wird.

Von der sechsten Gruppe des P. S. E. wurden Selentetrabromid und Selentetrachlorid (Vers. 24 u. 25) mit Zink zum Umsatz gebracht. Wiederum zeigt das Chlorid eine geringere Reaktionsfähigkeit als das Bromid. Während Selentetrachlorid einen äußerst minimalen Umsatz bringt, gelang es beim Selentetrabromid eine Ausbeute von 76,38% elementaren Selens zu erhalten.

Überblicken wir die gesamten Versuchsergebnisse, so ergibt sich folgendes Bild von der Reaktionsfähigkeit des Zinks mit Haliden in aetherischer Lösung. Sämtliche Halide von Elementen, die edler als Zink sind, werden reduziert, während das Bromid des unedleren Aluminiums nicht in Reaktion tritt. Zumeist verläuft die Reduktion bis zu den freien Elementen. Nur in wenigen Fällen bleibt sie bei niederen Wertigkeitsstufen stehen, und zwar beim Titantetrachlorid, Arsentrijodid und beim Antimonpentachlorid. Die Reaktionsfähigkeit der Chloride ist oft geringer als die der anderen Halogenide. Insbesondere konnten mit den Bromiden fast immer quantitative Umsetzungen erzielt werden; das Antimontribromid bildet die alleinige Ausnahme.

Um die Reaktionsfähigkeit des Zinks mit der des Magnesiums vergleichen zu können, sind die entsprechenden Versuche aus der Arbeit von H. Rheinboldt und K. Schwenzer[17] in der Tabelle II[18] zusammengestellt. Da ich die Reaktionen mit Zink stets unter Rühren ausgeführt habe, Rheinboldt und Schwenzer

[17] H. Rheinboldt u. K. Schwenzer, J. pr. Chem. 140, 273.
[18] S. S. 43—44.

jedoch vielfach ohne Rühren arbeiteten, ergibt sich oft keine exakte Vergleichsmöglichkeit. Da die sich ausscheidenden Elemente das Zink oft fest umhüllen, ist ein intensives Rühren zur Vervollständigung der Umsetzung notwendig. Aus einem Vergleich von Tabelle I und II ergeben sich folgende Abweichungen in den Reaktionsfähigkeiten des Zinks einerseits und Magnesiums andererseits:

1.) Aluminiumbromid wird durch Zink nicht, durch Magnesium dagegen quantitativ reduziert.

2.) Arsentrichlorid setzt sich quantitativ mit Zink, mit Magnesium nur zum Teil um.

3.) Arsentrijodid reagiert wohl mit Zink, jedoch nicht mit Magnesium.

4.) Antimontribromid setzt sich mit Zink höchst unvollständig, mit Magnesium dagegen quantitativ um.

5.) Wismuttrichlorid reagiert mit Zink weitgehender als mit Magnesium.

Das unterschiedliche Verhalten des Zinks und Magnesiums gibt also kein einheitliches Bild. Es gibt Fälle, bei denen das Zink weitgehender reagiert als das Magnesium; bei anderen wurde das Gegenteil beobachtet.

Am bedeutsamsten ist das unterschiedliche Verhalten des Zinks und Magnesiums gegenüber Aluminiumbromid. Es läßt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, daß Magnesium unedler als Aluminium, dieses aber unedler als Zink ist. Danach müßte für eine vollständige Reduktion zum freien Element das zur Reduktion verwendete Metall unedler sein als das dem Halid zu Grunde liegende. Dieses für wässerige Lösungen geltende Gesetz scheint also auch für die aetherischen Lösungen der meisten Halide zu gelten, was durchaus nicht selbstverständlich ist. Die Gültigkeit legt eine elektrochemische Betrachtungsweise auch der Reduktionsreaktion in aetherischer Lösung nahe.

Die untersuchten Metallhalogenide sind sämtlich in homogenflüssigem Zustande Nichtelektrolyte, dürften aber in aetherischer Lösung ausnahmslos mehr oder weniger ausgeprägten Elektrolytcharakter besitzen. Nachgewiesen ist dies durch Leitfähigkeitsmessungen für Aluminiumbromid [19]), Arsentribromid [20]) und Zinntetrachlorid [21]). Voraussetzung für diese Elektrolytbildung ist die Ent-

[19]) A. Wohl u. Wertyporoch, Ber. 64, 1357. Vgl. auch W. Plotnikow, Zt. anorg. Chem. 56, 53; nach Plotnikow ist das Aetherat des Aluminiumbromids in Chloroform und Schwefelkohlenstoff ein Elektrolyt.

[20]) Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, 1924, 323.

[21]) E. Wertyporoch u. B. Altmann, Zt. phys. Chem. (A) 168, 1. Nach Verf. steht die elektrolytische Leitfähigkeit von $SnCl_4$ in Aether mit der Annahme ziemlich beständiger salzartiger Solvate im Einklang.

stehung von Solvaten, was durch Isolierung von kristallisierten wohldefinierten Aetheraten wie $AlBr_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ u. a. gesichert ist. Durch die Addition von Aether an das Zentralatom der Halide werden die nichtionogen gebundenen Halogenatome abgedrängt; es tritt Depolarisation ein, was eine Autokomplexbildung in aetherischer Lösung begünstigt. Sie kann nach folgendem Schema erfolgen:

$$(C_2H_5)_2O)_m MeX_n + (C_2H_5)_2O)_m MeX_n \longrightarrow$$
$$[((C_2H_5)_2O)_m Me]^{n+} + (MeX_{2n})^{n-} + m(C_2H_5)_2O$$

Für die Bildung derartiger Autokomplexe spricht, daß die Halide in aetherischer Lösung anormale Elektrolyte darstellen, bei denen die Molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zunächst abnimmt, um erst bei hohen Verdünnungen normal anzusteigen [22]). Da infolge der Autokomplexbildung solvatisierte Metallionen vorhanden sind, ist die Möglichkeit zu Ionenreaktionen gegeben. Danach würde bei der Reduktion von Metallhaliden mittels Zinks in aetherischer Lösung ein Übergang von Elektronen vom Zink zu den Metallaetherat-Ionen stattfinden unter Entladung letzterer, vorausgesetzt, daß die Stellung des betreffenden Metalles in der Spannungsreihe relativ zum Zink dies zuläßt. Somit erklärt es sich, daß $AlBr_3$ in aetherischer Lösung wohl von Magnesium, aber nicht vom Zink reduziert wird.

Auch die entstehenden Zinkhalogenide sind in aetherischer Lösung Elektrolyte [23]), wahrscheinlich ebenfalls autokomplexer Natur, die im Dissoziationsgleichgewicht solvatisierte Zinkionen enthalten, so daß die Reduktionsvorgänge als reversible Ionenreaktionen folgendermaßen geschrieben werden können:

$$[Me(O(C_2H_5)_2)_y]^{n+} + n/_2 Zn \rightleftarrows$$
$$Me + n/_2 [Zn(O(C_2H_5)_2)_y]^{2+}$$

Je edler Me, d. h. je positiver sein Oxydationspotential ist, umso mehr liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite. Außerdem wird aber die Gleichgewichtslage noch von der absoluten Konzentration der Me-Aetherat-Ionen bestimmt; diese hängt ab von dem Dissoziationsgrad des Autokomplexes und, falls dieser als vollkommen dissoziiert anzusehen ist, von der Neigung des Halides einen Autokomplex zu bilden. Danach ist die Möglichkeit vorauszusehen, daß die Reduktion

[22]) A. Wohl u. Wertyporoch, Ber. 64, 1357.
[23]) Hampe, Ch. Ztg. 11, 847 (1887).

unvollkommen verlaufen kann, auch wenn das entstehende Metall ein positiveres Normalpotential als Zink besitzt. Ob dieser Fall beim Umsatz von Antimontribromid mit Zink gegeben ist, kann so ohne weiteres nicht gesagt werden. Jedenfalls liegt er nicht vor bei der Reduktion von Arsentrijodid durch Magnesium, die nicht in nachweisbarem Maße in Erscheinung tritt. Hier müssen noch andere Momente mit spielen, da AsJ_3 von Zink sehr wohl reduziert wird. In Betracht zu ziehen sind auch Passivitätsphaenomene, die nicht nur in wässeriger Lösung eine Rolle spielen werden:

Zusammenfassung:

1.) Es wird an verschiedenen Beispielen gezeigt, daß sich wasserfreie Halide in aetherischer Lösung statt mit Magnesium auch durch Zink reduzieren lassen.

2.) Es konnte gezeigt werden, daß die Reduktion der Metallhalide durch Magnesium und Zink auch in aetherischer Lösung elektrochemisch als Ionenreaktion gedeutet werden muß. Maßgebend für das Eintreten einer vollkommenen Reduktion ist die Stellung des dem Halid zu Grunde liegenden Metalles zur Stellung des reduzierenden Metalles (Mg bzw. Zn) in der Spannungsreihe.

3.) An zwei Beispielen wurde bewiesen, daß Zink im Gegensatz zum Magnesium befähigt ist, gewisse wasserfreie Halide ($AsCl_3$ u. $SnCl_4$) auch ohne Gegenwart von Aether oder eines anderen Lösungsmittels bei Raumtemperatur zu reduzieren.

Tabelle 1

Versuch	Reaktion mit	Anfangs-Konzentration Mol in 1000 ccm	Ueberschuß an Zink über die aequivalentmäßig erforderliche Menge	Ueberschuß an Halid	Reaktionsdauer	Umsatz
1	$AlBr_3$	0,2027	136,9 %	—	6 Std.	0 %
2	$SnCl_4$	0,8099	13,315 %	—	2 Tage	57,32 %
3	$SnCl_4$	1,276	20,31 %	—	1 Tag	72,75 %
4	$SnBr_4$	0,4213	54,3 %	—	8 Std.	99 387 %
5	$SnBr_4$	0,2815	41,26 %	—	8 Std.	97,61 %
6	$SnBr_4$	0,2566	—	100 %	8 Std.	100 %
7	SnJ_4	0 1954	25,25 %	—	10 Std.	95 %
8	$TiCl_4$	0,4522	51,36 %	—	4 Std.	kein element. Ti
9	$AsCl_3$	0,8946	19,67 %	—	3 Std.	91,78 %
10	$AsCl_3$	1,817	19,21 %	—	4 Std.	90,4 %
11	$AsBr_3$	0,3697	—	443,8 %	$1^1/_2$ Tage	96,6 %
12	AsJ_3	88,32 g auf 1000 ccm	—	75,41 %	3 Tage	33,16 %
13	$SbBr_3$	0,0643	18,95 %	—	$2^1/_2$ Tage	19,1 %
14	$SbBr_3$	0,172	32,54 %	—	1 Tag	14,8 %
15	$SbBr_3$	0,6784	—	109,3 %	2 Tage	38,589 %
16	$SbCl_5$	1,234	—	301,2 %	$5^3/_4$ Std.	100 % Red. bis z. $SbCl_3$
17	$SbCl_5$	0,872	—	310,5 %	5 Std.	100 % Red. bis z. $SbCl_3$
18	$BiCl_3$	151,1 g auf 1000 ccm	32,6 %	—	10 Std.	83,17 %
19	$BiBr_3$	0,1604	188,9 %	—	8 Std.	99,27 %
20	$BiBr_3$	0,1754	100,8 %	—	8 Std.	97,46 %
21	$BiBr_3$	0,1337	—	96,53 %	5 Std.	100 %
22	$BiBr_3$	0,1708	—	54,24 %	5 Std.	100 %
23	$BiBr_3$	0,2322	—	59,4 %	3 Std.	100 %
24	$SeCl_4$	74,55 g auf 1000 ccm	—	103 %	8 Std.	7 %
25	$SeBr_4$	93,64 g auf 1000 ccm	102 %	—	10 Std.	76,38 %

Tabelle II

Versuch J. pr. Chemie 140, 285—290	Reaktion mit	Anfangs-Konzentration Mol in 1000 ccm	Ueberschuß an Magnesium über die aequivalentmäßig erforderliche Menge	Ueberschuß an Halid	Reaktionsdauer	Umsatz
23,4 g $SnCl_4$ 6,5 Mg	$SnCl_4$	0,7485	48,77 %	—	10 Std.	63,8 %
10,8 g $SnBr_4$ 1,8 Mg	$SnBr_4$	0,2464	50,24 %	—	2 Std. ohne Rühren	98,6 %
39,2 g $SnBr_4$ 1,45 Mg	$SnBr_4$	0,5965	—	200 %	?	100 %
5 g SnJ_4 0,6 Mg	SnJ_4	0,07982	54,56 %	—	2 Std. ohne Rühren	98,3 %
9,0 g $TiCl_4$ 2,9 Mg	$TiCl_4$	0,3162	25,65 %	—	? ohne Rühren	Schmiere Kein Ti
21,8 g $AsCl_3$ 5,8 Mg	$AsCl_3$	1.002	32,24 %	—	? ohne Rühren	30 %
33,2 g $AsBr_3$ 2,6 Mg	$AsBr_3$	0,7032	—	48,02 %	?	96,63 %
2 g AsJ_3 0,21 Mg	AsJ_3	33,33 g auf 1000 ccm	32,02 %	—	20 Std. ohne Rühren	Keine Umsetzung
10,7 g $SbBr_3$ 1,5 Mg	$SbBr_3$	0,2466	39,01 %	—	? ohne Rühren	96,1 %
10 g $SbBr_3$ 0,84 Mg	$SbBr_3$	0,2765	—	20,11 %	8 Std.	100 %

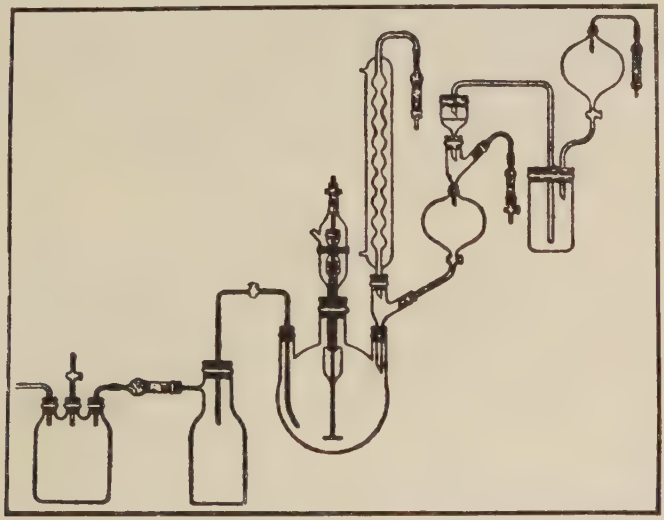
Zu Tabelle II

Versuch J. pr. Chemie 140, 285—290	Reaktion mit	Anfangs-Konzentration Mol in 1000 ccm	Ueberschuß an Magnesium über die aequivalentmäßig erforderliche Menge	Ueberschuß an Halid	Reaktionsdauer	Umsatz
13,2 g $SbCl_5$ 3,2 Mg	$SbCl_5$	0,4013	19,23 %	—	?	40,7 %
10,5 g $BiCl_3$ 0,8 Mg	$BiCl_3$	105 g auf 1000 ccm	—	+ + 51,82 %	?	42,5 %
10 g $BiCl_3$ 0,952 Mg	$BiCl_3$	142,86 g auf 1000 ccm	—	21,5 %	8 Std.	76,68 %
7,7 g $BiBr_3$ 1,3 Mg	$BiBr_3$	0,1716	107,7 %	—	? ohne Rühren	93,7 %
10 g $BiBr_3$ 0,54 Mg	$BiBr_3$	0,2228	—	50,54 %	8 Std.	100 %
30,1 g $AlBr_3$ 4,8 Mg	$AlBr_3$	0,7499	16,21 %	—	? ohne Rühren	94,5 % 88,28 % Al
5,4 g $SeCl_4$ 1,49 Mg	$SeCl_4$	90 g auf 1000 ccm	25,41 %	—	7 Std.	geringe Mengen Se u. Se_2Cl_2
10 g $SeBr_4$ 1,52 Mg	$SeBr_4$	100 g auf 1000 ccm	24,65 %	—	8 Std.	99,72 %

In der Arbeit von H. Rheinboldt und K. Schwenzer wird das Mol.-Verhältnis $BiCl_3$:Mg mit 1:1,5 angegeben, was aequivalenten Mengen entspräche. Aus den angeführten absoluten Mengen von $BiCl_3$ und Mg errechnet sich jedoch ein Verhältnis 1:1.

Praktischer Teil.

Zu den Versuchen wurde als Reaktionsgefäß ein Dreihalskolben verwendet. Durch den weiten mittleren Hals war ein Rührer mit Quecksilberdichtung eingeführt, um ein Eindringen von Feuchtigkeit an dieser Stelle zu verhindern. Am unteren Teil des Rührers war



außerdem ein becherförmiger Ansatz angebracht, um den durch das Rühren entstehenden Glasstaub aufzufangen. Auf dem einen Seitenhals des Reaktionskolbens war ein Anschütz-Aufsatz angebracht, der Anschluß an einen Rückflußkühler hatte und mit einem Tropftrichter verbunden war. An diesem Trichter war noch eine Filtriervorrichtung vorgesehen, um bei schwerlöslichen bzw. hygroskopischen Produkten klare aetherische Lösungen in den Reaktionskolben zu bekommen. Der andere Seitenhals hatte ein mit einer Saugflasche verbundenes Heberrohr, das bis fast auf den Boden des Gefäßes reichte. Vor die Saugflasche war eine Woulf'sche Flasche geschaltet, um das Absaugen besser regulieren zu können. Alle Endstellen der Apparatur

waren außerdem mit Phosphorpentoxyd- und Chlorcalciumröhren versehen.

Der zu den Versuchen verwendete Aether wurde zunächst mit einer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, dann über $CaCl_2$ vorgetrocknet und schließlich mit metallischem Natrium versehen. Die zur Aufbewahrung des so gewonnenen absoluten Aethers diennenden Flaschen waren mit P_2O_5- und $CaCl_2$-Röhren verschlossen. Wurde Aether zu den Umsetzungen benötigt, so wurde dieser mittels Stickstoffs in das zur Lösung des Halids bestimmte Gefäß gedrückt, ohne mit der Luft und dadurch mit deren Feuchtigkeit in Berührung zu kommen. Die Lösung wurde dann ebenfalls unter Feuchtigkeitausschluß durch Stickstoffdruck in die Apparatur gebracht.

Die Halide wurden mit Zink pro analys. reduziert.

Nach Schluß des Versuches wurde die überstehende aetherische Lösung abgesaugt, der feste Rückstand durch erneute Zugabe von absolutem Aether mehrmals ausgewaschen, und letzterer wieder abgesaugt. Der metallische Rückstand wurde dann mit wenig Aether möglichst schnell in einen Extraktionstiegel gefüllt, und sein Inhalt im mit $CaCl_2$-Rohr versehenen Soxleth-Apparat mit abs. Aether extrahiert.

Zinntetrachlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

1.) 21,1 g Zinntetrachlorid wurden unter guter Kühlung durch vorsichtiges Eintropfen von 100 ccm abs. Aether in das Aetherat übergeführt. Dieses wurde mit 12 g Zink zur Reaktion gebracht (1:2,3 Zn). Bereits in der Kälte trat Umsatz ein, der durch zweitägiges Erhitzen auf dem Wasserbade gesteigert wurde. Nachdem die Reaktion unterbrochen worden war, wurde die überstehende aetherische Lösung abgesaugt, das Reaktionsprodukt mehrmals mit abs. Aether ausgewaschen und zur Extraktion noch vorhandener Halide in den Soxleth-Apparat gefüllt. Es wurde 10 mal 24 Stunden mit abs. Aether bei 3 mal täglichem Wechsel extrahiert. Das erhaltene Metallgemisch wurde im Vakuum getrocknet und zwecks Abtrennung des Zinks dann mit verd. HCl behandelt.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 9,613 g Zinn.
Praktische „ 7,2402 g „ .
= 75,32 % der Theorie.

2.) 33,2878 g Zinntetrachlorid; 20,1 g Zink (1:2,4 Zn); 100 ccm abs. Aether; Reaktionsdauer: 1 Tag.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 15,166 g Zinn.
Praktische „ 11,034 g „ .
= 72,75 % der Theorie.

Zinntetrabromid und Zink.

a) Umsatz mit überschüssigem Zink.

1.) 8,5 g Zink wurden im Reaktionskolben mit 10 ccm abs. Aether überschichtet und hierzu tropfenweise die in 80 ccm abs. Aether gelösten 18,4676 g Zinntetrabromid (1:3 Zn) gegeben. Unter beständigem Rühren wurde dann das Reaktionsgemisch 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Unterbrechung der Reaktion wurde die überstehende aetherische Lösung abgesaugt, das Reaktionsprodukt mehrmals mit abs. Aether ausgewaschen und dann im Soxleth mit abs. Aether 72 Stunden extrahiert. Das nach erfolgter Extraktion erhaltene Metallgemisch wurde im Vakuum getrocknet und dann mit verd. HCl mehrmals behandelt, um das Zink herauszulösen. Es wurden 4,0164 g Sn erhalten. Die Reinheitsprobe des Sn ergab 98,17 %, was einer wirklich erhaltenen Menge 3,9428 g Sn entsprach. Beim Herauslösen des Zinks mit verd. HCl wurde auch Zinn mitgelöst, das mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Zinndioxyd bestimmt wurde: 1,3040 g SnO_2 = 1,0271 g Sn.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 5,0006 g Zinn.
Praktische „ 4,9699 g „ .
= 99,387 % der Theorie.

2.) 5,2 g Zink; 12,3406 g Zinntetrabromid (1:2,8 Zn); 100 ccm Aether wurden zur Reaktion gebracht. Reaktionsdauer: 8 Stunden.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 3,3415 g Zinn.
Praktische „ 3,2617 g „ .
= 97,61 % der Theorie.

b) Umsatz mit überschüssigem Zinntetrabromid.

1,6 Zink; 11,25 g Zinntetrabromid (1:1 Zn); 90 ccm Aether wurden nach der gleichen Versuchsanordnung wie bei den Versuchen mit überschüssigem Zink 8 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Prüfung des nach erfolgter Extraktion erhaltenen feinkristallinen Metalles auf Zink verlief negativ. Umsatz: 100 %.

Zinntetrajodid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

Zu mit 10 ccm abs. Aether überschichteten 3,2 g Zink wurde die Lösung von 12,2416 g Zinntetrajodid (1:2,5 Zn) in 90 ccm abs. Aether tropfenweise zugegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Dann wurde unter starkem Rühren 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Versuch unterbrochen und die überstehende aetherische Lösung abgesaugt, Das Metallgemisch wurde im Reaktionskolben mehrmals mit abs. Aether ausge-

waschen und dann im Soxleth 5 Tage extrahiert. Das dem Zinn beigemengte Zink wurde mit verd. HCl herausgelöst.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 2,32 g Sn.
Praktische „ 2,205 g Sn.
= 95 % der Theorie.

Titantetrachlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

Durch vorsichtiges Eintropfen von 100 ccm abs. Aether wurden 8,58 g Titantetrachlorid unter Eiskühlung in das Aetherat überführt. Dieses wurde mit 8,95 g Zink (1:3 Zn) zur Reaktion gebracht. Diese setzte sehr schwach bereits in der Kälte ein. Bei dem darauffolgenden 4stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade bildete sich bald eine schwarze Schmiere, die gegen Ende des Versuches die angebrachte Rührapparatur zum Stillstehen brachte. Das nach dem Erkalten immer zäher werdende Produkt war nicht im Soxleth mit Aether zu extrahieren. Die zur Aufklärung des Umsatzes erforderliche Analyse konnte daher nicht gemacht werden. Die Entstehung des zähen Produktes, welches im auffallenden Lichte grün bis violett erschien, deutet darauf hin, daß eine Reduktion des Titantetrachlorids bis zum elementaren Titan zum größten Teil jedenfalls nicht stattgefunden hat, sondern bei einer niederen Wertigkeitsstufe unterbrochen wurde.

Arsentrichlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

1.) 12,9796 g Arsentrichlorid wurden in den Reaktionskolben destilliert und mit 8,40 g Zink (1:1,75 Zn) zur Umsetzung gebracht. Es trat unter starker Erwärmung Schwarzfärbung des Bodenkörpers ein. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden unter intensivem Rühren und Eiskühlung tropfenweise 80 ccm abs. Aether gegeben. Bei der Vermischung trat heftige Reaktion infolge Aetheratbildung ein. Der Umsatz ist scheinbar dann beendet, da eine spätere Veränderung des Reaktionsproduktes nicht festzustellen ist. Es wurde dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Versuch unterbrochen, die überstehende aetherische Lösung abgesaugt, der Rückstand mit abs. Aether mehrmals gewaschen und im Soxleth 5 Tage mit abs. Aether extrahiert. Dann wurde das Metallgemisch getrocknet, in konz. Salpetersäure gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt. Das Arsen wurde als $Mg_2As_2O_7$ 0,4924 g As.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 5,365 g As.
Praktische „ 4,924 g As.
= 91,78 % der Theorie.

2.) 28,01 g Arsentrichlorid wurden unter Eiskühlung durch vorsichtiges Eintropfen von 85 ccm abs. Aether in das Aetherat übergeführt. Dieses wurde mit 18,06 g Zink (1:1,8 Zn) zur Reaktion gebracht. Die weitere Versuchsanordnung und -folge wie unter 1.) Reaktionsdauer: 4 Stunden.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 11,578 g As.
Praktische „ 10,47 g As.
= 90,4 % der Theorie.

Arsentribromid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Arsentribromid.

Eine Lösung von 17,45 g Arsentribromid in 100 ccm abs. Aether wurde mit 1 g Zink (3,5:1 Zn), das mit 50 ccm abs. Aether überschichtet worden war, zur Reaktion gebracht. Ein Umsatz in der Kälte war nicht festzustellen. Dieser trat jedoch bald nach Beginn des Erwärmens ein und war an dem sich gebildeten elementaren schwarzen Arsen sichtbar. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch $1^1/_2$ Tage auf dem Wasserbad unter gutem Rühren erhitzt. Nachdem die überstehende aetherische Lösung abgesaugt worden war, wurde der schwarz aussehende Rückstand in den Soxleth-Apparat gebracht und 6 Tage mit abs. Aether extrahiert. Das erhaltene Zink-Arsengemisch wurde mit Salzsäure behandelt und in die Salzsäurelösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der gebildete Niederschlag von Arsensulfid wurde abfiltriert und aus der von H_2S-befreiten Lösung wurde das Zink mittels Natriumkarbonatlösung als Karbonat gefällt und durch Glühen in ZnO übergeführt. Es wurden 0,0420 g ZnO erhalten = 0,03374 g Zn. Es hatten somit 0,96626 g Zn regiert = 96,6 % der Theorie.

Arsentrijodid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Arsentrijodid.

Eine Aufschwemmung von 10,5984 g Arsentrijodid in 120 ccm abs. Aether wurde mit 1,3002 g Zink (1:1 Zn) versetzt. Eine Reduktionswirkung des Zinks war nicht festzustellen. Das Gemisch wurde dann 3 Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die überstehende aetherische Lösung abgesaugt und der Rückstand eine Woche im Soxleth extrahiert. Das im Vakuum getrocknete Gemisch sah grau-grün aus. Sein Gewicht betrug 4,0406 g. Dieses Gemisch wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um evtl. vorhandenes AsJ_3 herauszulösen. Nach Zugabe des CS_2 waren 2 verschieden gefärbte Stoffe zu erkennen: a) schwarz, b) grün-grau. Die CS_2-Aufschwemmung wurde kurze Zeit erwärmt, über Nacht stehen

gelassen und dann filtriert. Eine Probe des Schwefelkohlenstoffs wurde verdampft, hinterließ aber keinen Rückstand. Das ursprüngliche Gemisch wurde dann in Salpetersäure gelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt.

Analyse: 100 ccm: As wurde als Sulfid gefällt, in Ammoniumkarbonat gelöst und mit HCl wieder gefällt. Der Niederschlag wurde in Ammoniak unter Zusatz von H_2O_2 gelöst und mit HCl angesäuert. Bestimmung des As als $Mg_2As_2O_7$.

0,2822 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,1362 g As/100 ccm.
0,2836 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,1369 g As/100 ccm.
Zink wurde als $ZnNH_4PO_4$ bestimmt:
0,2372 g $ZnNH_4PO_4$ = 0,08691 g Zn/100 ccm.
0,2380 g $ZnNH_4PO_4$ = 0,08720 g Zn/100 ccm.
1,3002 g (angewendetes) Zn — 0,8691 g (wiedergefundenes) Zn = 0,4311 g Zn hatten reagiert.
Umsatz: 33,16 %.

Bemerkung: Auf Grund der As-Bestimmung kann die Reduktion nur bis zum AsJ_3 vor sich gegangen sein. Aus der As-Bestimmung ergibt sich weiter, daß trotz der Behandlung mit CS_2 noch AsJ_3 vorhanden gewesen sein muß.

Antimontribromid und Zink.

a) Umsatz mit überschüssigem Zink.

1.) 1,5 g Zink wurden mit 100 ccm abs. Aether überschichtet. Hierzu wurde tropfenweise die Lösung von 4,65 g Antimontribromid (1:2 Zn) in 100 ccm abs. Aether gegeben. Ein Beginn der Reaktion in der Kälte wurde nicht festgestellt. Nach vollständiger Zugabe der Antimontribromidlösung wurde 2½ Tage auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die überstehende aetherische Lösung abgesaugt und der Rückstand mehrmals mit abs. Aether ausgewaschen. Dann wurde im Soxleth 3 Tage extrahiert. Ein Gemisch von Zink und teilweise oxydiertem Antimon wurde erhalten. Das Antimon wurde als Sb_2S_3 bestimmt. Dem erhaltenen 0,4176 g Antimontrisulfid entsprechen 0,2993 g Antimon.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 1,566 g Sb.
Praktische „ 0,2993 g Sb.
= 19,1 % der Theorie.

2.) 3,8 g Zink: 10,57 g Antimontribromid (1:2 Zn): 170 ccm abs. Aether. Reaktionsdauer: 1 Tag.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 3,560 g Sb.
Praktische „ 0,5271 g Sb.
= 14,8 % der Theorie.

b) Umsatz mit überschüssigem Antimontribromid.

Eine Lösung von 17,17 g Antimontribromid in 50 ccm abs. Aether wurde nach und nach zu mit 20 ccm abs. Aether überschichteten 2,23 g Zink (3:2 Zn) gegeben. In der Kälte begann keine Reaktion. Es wurde dann unter kräftigem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 2 Tagen wurde die Reaktion unterbrochen. Die überstehende aetherische Lösung wurde abgesaugt und der Rückstand mit abs. Aether ausgewaschen. Nach 3tägiger Extraktion im Soxleth wurde das Metallgemisch in Lösung gebracht und auf 150 ccm aufgefüllt. Das Zink wurde als ZnO bestimmt.

Analyse: 30 ccm: 0,3408 g ZnO = 0,2739 g Zn.

Es wurden somit 5 × 0,2739 g = 1,3695 g Zn zurückerhalten. Demnach hatten 0,8605 g Zn reagiert.

Umsatz: 38,589 %.

Antimonpentachlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Antimonpentachlorid.

1.) 3,5184 g Zn wurden mit 70 ccm abs. Aether überschichtet. Hierzu wurde unter Eiskühlung im Verlauf von 1¾ Stunden 25,8302 g Antimonpentachlorid (2:1,2 Zn) tropfenweise zugegeben. Infolge Bildung des Antimonpentachlorid-Aetherates trat Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, die den sofortigen Eintritt der Reaktion bewirkte. Es wurde dann noch 4 Stunden unter intensivem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Versuch unterbrochen, die überstehende aetherische Lösung abgesaugt und der erhaltene grau-weiße Kristallbrei mehrmals mit abs. Aether gewaschen. Dieser wurde dann während 8 Tage im Soxleth bei 3 mal täglichem Wechsel des Aethers extrahiert. Der Inhalt des Soxlethtiegels war nach dieser Zeit vollkommen herausgelöst. Das zu dem Versuch verwendete Zink hatte also quantitativ reagiert, doch war die Reduktion nicht bis zum elementaren Antimon vor sich gegangen, sondern hatte beim Antimontrichlorid eine Unterbrechung erfahren.

Umsatz: 100 %.

2.) 2,4302 g Zink; 70 ccm abs. Aether; 18,2546 g Antimonpentachlorid (2:1,3 Zn); Reaktionsdauer: 5 Stunden.

Das verwendete Zink hatte auch hier quantitativ reagiert, doch war die Reduktion nur bis zum $SbCl_3$ vorgeschritten.

Umsatz: 100 %.

Wismuttrichlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

Eine Aufschwemmung von 12,8496 g Wismuttrichlorid in 85 ccm abs. Aether wurde mit 5,30 g Zink (1:2 Zn) versetzt. Auf dem Wasserbade wurde dann 10 Stunden unter intensivem Rühren erhitzt. Der Umsatz war an der Ausscheidung des Wismuts deutlich zu erkennen. Nach der Unterbrechung der Reaktion wurde der überstehende Aether abgesaugt und das Reaktionsprodukt 8 Tage mit abs. Aether extrahiert. Das Metallgemisch wurde dann getrocknet und analysiert. Die Bestimmung des Wismuts erfolgte als Bi_2S_3.
Analyse: 10 ccm: 0,4356 g Bi_2S_3 = 0,3541 Bi 10 ccm = 7.082 g Bi/200 ccm.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 8,515 g Bi.
Praktische „ 7,082 g Bi.
= 83,17 % der Theorie.

Wismuttribromid und Zink.

a) Umsatz mit überschüssigem Zink.

1.) Eine Lösung von 5,3980 g Wismuttribromid in 50 ccm abs. Aether wurde tropfenweise zu 3,4084 g Zink (1:4,5 Zn) gegeben, das mit 25 ccm abs. Aether überschichtet worden war. Die Zugabe der Wismuttribromidlösung geschah unter Eiskühlung. In diesem Temperaturbereich trat keine Reaktion ein. Es wurde dann 8 Stunden bei starkem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Der Umsatz wurde nach dieser Zeit unterbrochen, die überstehende aetherische Lösung abgesaugt und der Rückstand im Soxleth mit abs. Aether 3 Tage extrahiert. Das erhaltene Metallgemisch wurde in Salpetersäure gelöst und auf 150 ccm aufgefüllt.
Analyse: 30 ccm: 0,6140 g Bi_2S_3 = 0,4991 g Bi/30 ccm = 2,4955 g Bi/150 ccm.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 2,514 g Bi.
Praktische „ 2,4955 g Bi.
= 99,27 % der Theorie.

2.) 7,0844 g Wismuttribromid; 3,1092 g Zink (1:3 Zn); 90 ccm abs. Aether; Reaktionsdauer: 8 Stunden.
Analyse: 0,7912 g Bi_2S_3 = 0,6432 g Bi/30 ccm = 3.2160 g Bi 150 ccm.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 3,2996 g Bi.
Praktische „ 3,2160 g Bi.
= 97,47 % der Theorie.

b) Umsatz mit überschüssigem Wismuttribromid.

1.) 0,5004 g Zink wurden im Reaktionskolben mit 25 ccm abs. Aether überschichtet. Dann wurde tropfenweise eine Lösung von 4,5002 g Wismuttribromid (1:0,9 Zn) in 50 ccm abs. Aether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 5 Stunden erhitzt und nach Unterbrechung des Umsatzes in der üblichen Art behandelt. Nach der Extraktion im Soxleth wurde das erhaltene Metallgemisch getrocknet und analysiert.

Analyse: Einwage: 0,0984 g Substanz. Diese wurde mit HCl versetzt und aufgekocht. Das nicht gelöste Wismut wurde abfiltriert, in die Lösung H_2S eingeleitet, das gefällte Wismutsulfid abfiltriert und der Schwefelwasserstoff verdampft. Nach dem Neutralisieren und schwachen Ansäuern wurde die Lösung mit Ammonphosphat versetzt. Es trat nicht die geringste Fällung ein. Auch eine zweite Probe, mit Kaliumferrocyanid versetzt, ergab keinen Zinknachweis. Das Zink hatte also quantitativ reagiert.

Umsatz 100 %.

2.) 5,3642 g Wismuttribromid; 0,76 g Zink (1:1 Zn); 70 ccm abs. Aether; Reaktionsdauer: 5 Stunden.

In dem nach der Extraktion im Soxleth erhaltenen Metallgemisch konnte kein Zink nachgewiesen werden.

Umsatz 100 %.

3.) 7,2940 g Wismuttribromid; 1 g Zink (1:1 Zn); 70 ccm abs. Aether.

Bei diesem Versuch wurde nur 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Aber auch in dieser kürzeren Reaktionszeit hatte das Zink quantitativ reagiert.

Umsatz 100 %.

Aluminiumbromid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

5,4066 g Aluminiumbromid wurden unter Eiskühlung durch vorsichtiges Zusammenbringen mit 100 ccm abs. Aether in Lösung gebracht. Diese Aetheratlösung wurde mit 5,246 g Zink (1:4 Zn) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 6 Stunden erhitzt worden war, wurde der Versuch unterbrochen, der überstehende Aether abgesaugt und der Rückstand 4 Tage mit abs. Aether extrahiert und dann im Vakuum getrocknet. In dem so erhaltenen Metallpulver konnte kein Aluminium nachgewiesen werden. Es hatte also kein Umsatz stattgefunden.

Selentetrachlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Selentetrachlorid.

8,2 g Selentetrachlorid in 110 ccm abs. Aether wurden mit 2,3840 g Zink (1:1 Zn) versetzt. Dieses Gemisch wurde unter intensivem Rühren 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Ein Umsatz konnte nicht festgestellt werden, da kein elementares Selen sich absetzte. Nach Unterbrechung der Reaktion wurde der überstehende Aether abgesaugt, und der Rückstand mit Aether extrahiert. Trotzdem 10 Tage bei 3 mal täglichem Wechsel des Aethers extrahiert worden war, konnte das Selenchlorid infolge seiner äußerst geringen Lösungstension nicht vom elementaren Zink getrennt werden. Es wurde durch die Extraktion nur das gebildete Zinkchlorid entfernt. Der gesamte Soxlethrückstand wurde deshalb in Lösung gebracht und daraus das Zink als $ZnNH_4PO_4$ bestimmt.

Analyse: 0,3024 g $ZnNH_4PO_4$ = 0,1107 g Zn/10 ccm = 2,214 g Zn/200 ccm. Es hatten also reagiert: 2,384—2,214 = 0,17 g Zink.
Umsatz: 7 %.

Da kein elementares Selen festgestellt wurde, hat die Reduktion minimal zum Selenchlorür stattgefunden.

Selentetrabromid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zink.

Eine Aufschwemmung von 9,3640 g Selentetrabromid in 100 ccm abs. Aether wurde mit 6,2 g Zink (1:4 Zn) versetzt. Eine Einwirkung des Zinks war trotz inniger Vermengung mittels Rührens nicht zu beobachten. Es wurde dann 10 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Bald nach Beginn des Erwärmens war der Umsatz an der Ausscheidung von grau-schwarzem Selen zu erkennen. Nach Unterbrechung der Reaktion wurde die überstehende aetherische Lösung abgesaugt und der Rückstand einer 5tägigen Extraktion mit abs. Aether unterworfen. Das erhaltene Selen-Zink-Gemisch wurde mit verd. Salzsäure behandelt, um das Zink herauszulösen.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 1,859 g Se.
Praktische „ 1,4200 g Se.
= 76,38 % der Theorie.

Umsetzungen ohne Gegenwart von Aether.

Zinntetrachlorid und Zink.

Umsatz mit überschüssigem Zinntetrachlorid.

1.) 14,4486 g Zinntetrachlorid wurden in einen kleinen Kolben destilliert. Hierzu wurden nach und nach 1,5114 g Zink (2:1 Zn)

gegeben. Es trat keine Wärmetönung auf. Das Zinntetrachlorid-Zink-Gemisch wurde dann 2½ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kolbens in einen Soxlethfilter gefüllt und unter Luftabschluß scharf abgesaugt. Der Rückstand wurde 7 Tage mit abs. Aether extrahiert.

Analyse: 0,3310 g $ZnNH_4PO_4$/10 ccm = 0,1212 g Zn/10 ccm = 1,212 g Zn/100 ccm. Es hatten also 0,2994 g Zn reagiert.
Umsatz: 19,81 %.

2.) 3,6834 g Zink wurden in einen Kolben gefüllt und hierzu 29,2608 g Zinntetrachlorid destilliert (2:1 Zn). Dieses Gemisch wurde 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in einen Soxlethfilter gefüllt und durch Absaugen unter Luftabschluß von noch unverändertem Zinntetrachlorid befreit. Dann wurde mit abs. Aether 1 Woche extrahiert.

Analyse: 0,4247 g $ZnNH_4PO_4$/10 ccm = 0,15557 g Zn/10 ccm = 3,1114 g Zn/200 ccm. Es hatten also 0,5720 g Zink reagiert.
Umsatz: 15,53 %.

Arsentrichlorid und Zink.

a) Umsatz mit überschüssigem Zink.

1.) Zu 6,8212 g Zink wurden 9,5056 g Arsentrichlorid (1:2 Zn) destilliert. Es trat augenblicklich unter starker Erwärmung eine Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt sah schwarz aus. Nach dem Erkalten wurde 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Infolge der geringen Flüssigkeitsmenge konnte keine Rührapparatur angebracht werden. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in den Soxlethtiegel gebracht und unter Feuchtigkeitsausschluß scharf abgesaugt, damit beim späteren Extrahieren mit Aether kein erneuter Umsatz zwischen dem evtl. noch vorhandenen Arsentrichlorid und dem Zink stattfinden konnte. Nach dem Extrahieren wurde das Metallgemisch in konz. Salpetersäure gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt.

Analyse: 0,3424 g $Mg_2As_2O_7$/25 ccm = 0,1653 g As/25 ccm = 1,653 g As/250 ccm.

Ausbeute: Theoretische Ausbeute: 3,9296 g As.
Praktische „ 1,653 g As.
= 42,06 % der Theorie.

b) Umsatz mit überschüssigem Arsentrichlorid.

1.) 1,1646 g Zink wurden in einen kleinen Kolben gefüllt und hierzu 4,7676 g Arsentrichlorid (3:2 Zn) destilliert. Unter starker

Erwärmung trat beim Zusammenkommen der beiden Komponenten direkt Reaktion ein. Nach dem Erkalten wurde dann noch 2 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde im Soxlethtiegel unter Feuchtigkeitsausschluß scharf abgesaugt und 6 Tage mit Aether extrahiert, um das gebildete Zinkchlorid herauszulösen.

Analyse: 0,1736 g $ZnNH_4PO_4$/10 ccm = 0,0636 g Zn/10 ccm = 0,636 g Zn/100 ccm. Es hatten demnach 0,5286 g Zink reagiert.

Umsatz: 45,39 %.

2.) 29,9052 g Arsentrichlorid wurden in einen kleinen Kolben destilliert und hierzu nach und nach 7,3706 g Zink (3:2 Zn) gegeben. Da durch die Reaktion des Zinks mit Arsentrichlorid die Flüssigkeitsmenge des $AsCl_3$ abnahm, kam das Zink nur unvollkommen mit dem Arsentrichlorid in Berührung und setzte sich an den Wandungen des Reaktionskolbens fest, die von dem Arsentrichlorid benetzt waren. Erst beim Erhitzen erfolgte später eine Loslösung des zusammengebackenen Zinks. Wahrscheinlich ist hierauf der nicht quantitative Verlauf der Reaktion zurückzuführen.

Analyse: 0,6860 g $ZnNH_4PO_4$/25 ccm = 0,2513 g Zn/25 ccm = 5,026 g Zn/500 ccm. Es hatten also 2,3446 g Zink reagiert.

Umsatz: 31,84 %.

3.) 47,1208 g Arsentrichlorid und 4,9942 g Zink (3:1 Zn) wurden zur Reaktion gebracht.

Analyse: 0,5068 g $ZnNH_4PO_4$/25 ccm = 0,1856 g Zn/25 ccm = 3,717 g Zn/500 ccm. 1,2772 g Zink hatten demnach reagiert.

Umsatz: 25,57 %.

LEBENSLAUF.

Am 1. Februar 1903 wurde ich in Essen als Sohn des Kaufmanns Ludwig Müller und seiner Ehefrau Dorothea, geb. Hollerbach, geboren. Nach 3½jährigem Besuch der Volksschule machte ich Herbst 1912 die Aufnahmeprüfung für die Vorschule der Krupp-Oberrealschule zu Essen, wo ich Ostern 1913 zur Sexta überging. Ostern 1922 bestand ich dort meine Reifepüfung.

Meine Studiensemester verbrachte ich in Bonn. Am 5. März 1926 bestand ich dort mein erstes und am 7. Februar 1930 mein zweites chemisches Verbandsexamen. Herbst 1930 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rheinboldt eine Arbeit über die Reduktion anorganischer Halogenverbindungen mittels Zinks. Nach der Entlassung von Herrn Prof. Dr. Rheinboldt wurde die zweite Arbeit „Beitrag zur Konstitution trimerer Indole“ unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont ausgeführt.

Die mündliche Prüfung bestand ich am 16. November 1936.